

IMIDOKOMPLEXE - STRUKTUR- UND REAKTIVITÄTSBEZIEHUNGEN ZU CARBONYL - UND METALLOCCN- KOMPLEXEN

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Andrea Schorm

aus

Dessau

Marburg/Lahn 1999

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1996 bis November 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J.H. Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am 02. Dezember 1999.

1. Gutachter: Prof. Dr. J.H. Sundermeyer

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Massa

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1999

INHALT

TEIL A:

IMIDOKOMPLEXE -

STRUKTUR- UND REAKTIVITÄTSBEZIEHUNGEN

ZU CARBONYL- UND METALLOCEN- KOMPLEXEN

TEIL B:

KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

METALLORGANISCHER VERBINDUNGEN

Anmerkung:

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Teile, **A** und **B**, die jeweils in sich abgeschlossen sind, unterteilt worden. Aus diesem Grund erfolgt die Numerierung der Verbindungen separat. Weiterhin verfügen beide Teile über eigene Inhalts- und Literaturverzeichnisse.

TEIL A

IMIDOKOMPLEXE-

STRUKTUR- UND REAKTIVITÄTSBEZIEHUNGEN

ZU CARBONYL- UND METALLOCCN-

KOMPLEXEN

INHALTSVERZEICHNIS

TEIL A

| | |
|--|----------|
| EINLEITUNG | 1 |
| 1 IMIDOKOMPLEXE - VERWANDTSCHAFTSBEZIEHUNGEN ZU CARBONYL- UND METALLOCCN-KOMPLEXEN | 1 |
| 2 IMIDOKOMPLEXE - VERBINDUNGEN MIT NITRIDOBRÜCKEN..... | 4 |
| 3 IMIDOKOMPLEXE - EINE WEITERE GENERATION VON KATALYSATOREN | 5 |
| 4 ALLGEMEINE ZIELSETZUNG.. | 6 |

KAPITEL I :

IMIDOMETALLATE DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS - VERWANDTE DER METALLOCCN- UND CARBONYLMETALLATE

| | |
|--|-----------|
| 1 KENNTNISSTAND | 8 |
| 1.1 METALLATE DER CARBONYLKOMPLEXCHEMIE | 8 |
| 1.2 METALLATE DER METALLOCCNKOMPLEXCHEMIE | 10 |
| 1.3 METALLATE DER IMIDOKOMPLEXCHEMIE | 12 |
| 2 AUFGABENSTELLUNG | 15 |
| 3 SYNTHESEPLANUNG | 16 |
| 4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 18 |
| 4.1 DARSTELLUNG VON IMIDOMETALLATEN DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS | 18 |
| 4.1.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{tmeda})]$ <u>2</u> IM KRISTALL | 20 |
| 4.1.2 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_2]$ <u>3</u> IM KRISTALL | 25 |
| 4.2 REAKTIONEN VON IMIDOMETALLATEN MIT HAUPTGRUPPEN- ELEKTROPHILEN..... | 30 |
| 4.2.1 PROTONIERUNG AM METALLZENTRUM - DIE KLASSISCHE METALL-BASEN-REAKTION..... | 30 |
| 4.2.2 SYNTHESE VON (Me_3E) -SUBSTITUIERTEN IMIDOKOMPLEXEN (E = Si, Sn, Ge) | 31 |
| 4.2.2.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{SnMe}_3]$ <u>7</u> IM KRISTALL | 33 |
| 4.3 REAKTIONEN VON IMIDOMETALLATEN MIT ÜBERGANGSMETALL- ELEKTROPHILEN | 36 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.3.1 | REAKTIONEN MIT GOLD(I)-ELEKTROPHILEN | 36 |
| 4.3.1.1 | MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{AuPPh}_3]$ <u>11</u> | |
| | IM KRISTALL | 38 |
| 4.3.2 | REAKTIONEN MIT QUECKSILBER(II)-ELEKTROPHILEN | 41 |
| 4.3.3 | REAKTIONEN MIT IMIDOMETALL-ELEKTROPHILEN | 44 |
| 4.3.4 | REAKTIONEN MIT CARBONYLMETALL-ELEKTROPHILEN | 45 |
| 4.4 | REAKTIONEN VON IMIDOMETALLATEN MIT DICHALKOGENIDEN RE-ER (E = O, S, Se, Te; R = Organyl) | 47 |
| 4.4.1 | MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{OSiMe}_3]$ <u>16</u> | |
| | IM KRISTALL | 49 |
| 4.5 | REAKTIONEN VON IMIDOMETALLATEN MIT AZIDEN | 52 |
| 4.5.1 | MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{NHBMes}_2]$ <u>25</u> | |
| | IM KRISTALL | 58 |
| 4.5.2 | MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{NHPh}]$ <u>27</u> | |
| | IM KRISTALL | 63 |
| 4.6 | REAKTIONEN VON IMIDOMETALLATEN MIT KOHLENSTOFF- ELEKTROPHILEN | 66 |
| 4.7 | REAKTIONEN VON IMIDOMETALLATEN MIT WEITEREN ELEKTROPHILEN | 68 |
| 4.8 | REAKTIVITÄT VON HYDRIDO-SUBSTITUIERTEN IMIDOKOMPLEXEN DES TYP $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{NR})_2\text{H}]$ (M = Mo, W; R = <i>t</i> Bu, Mes] UND $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{H}]$ | 71 |

KAPITEL II :

DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT VON HOMODINUCLEAREN IMIDOKOMPLEXEN DER METALLE DER 6. UND 7. GRUPPE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | KENNTNISSTAND | 75 |
| 1.1 | HOMODINUCLEARE KOMPLEXE IN DER CARBONYLCHEMIE | 75 |
| 1.2 | HOMODINUCLEARE KOMPLEXE IN DER METALLOCENCHEMIE | 76 |
| 1.3 | HOMODINUCLEARE KOMPLEXE IN DER IMIDOMETALLCHEMIE | 77 |
| 2 | AUFGABENSTELLUNG | 79 |
| 3 | SYNTHESEPLANUNG | 80 |
| 4 | DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 81 |
| 4.1 | HOMODINUCLEARE IMIDOKOMPLEXE DES RHENIUMS | 81 |
| 4.1.1 | MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$ <u>32</u> | |
| | IM KRISTALL | 86 |
| 4.2 | HOMODINUCLEARE IMIDOKOMPLEXE DES MOLYBDÄNS | 90 |
| 4.2.1 | MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\}_2]$ <u>33</u> | |
| | IM KRISTALL | 91 |

| | | |
|-----|--|----|
| 4.3 | HOMODINUCLEARE IMIDOKOMPLEXE DES WOLFRAMS | 94 |
| 4.4 | HOMODINUCLEARE IMIDOKOMPLEXE DES NIOBS UND TANTALS | 95 |

KAPITEL III :

DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT VON N-TRIMETHYLSILYL- IMIDOKOMPLEXEN DES NIOBS UND DES TANTALS

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | KENNTNISSTAND | 97 |
| 1.1 | N-SILYLIMIDO-KOMPLEXE DES VANADIUMS, NIOBS UND TANTALS | 97 |
| 1.2 | N-ORGANOIMIDO-KOMPLEXE VON NIOB UND TANTAL | 101 |
| 2 | AUFGABENSTELLUNG | 104 |
| 3 | SYNTHESEPLANUNG | 104 |
| 4 | DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 107 |
| 4.1 | N-TRIMETHYLSILYLIMIDO-HALBSANDWICH-KOMPLEXE VOM TYP [Cp ^(*) M(NSiMe ₃)Cl ₂] (M = Nb, Ta) | 107 |
| 4.1.1 | ROUTE A: SALZELIMINIERUNG MIT SYNTHONEN FÜR DAS [η ⁵ -C ₅ R ₅] ⁻ -ANION (R = H, Me) | 107 |
| 4.1.2 | ROUTE B: SALZELIMINIERUNG MIT SYNTHONEN FÜR DAS [NSiMe ₃] ²⁻ - DIANION | 109 |
| 4.1.3 | VARIANTE DER AMINKONDENSATION | 112 |
| 4.1.4 | ROUTE A: SALZELIMINIERUNG MIT SYNTHONEN FÜR DAS [Tp [*]] ⁻ -ANION | 113 |
| 4.1.4.1 | MOLEKÜLSTRUKTUR VON [Tp [*] Ta(NSiMe ₃)Cl ₂] 36 IM KRISTALL | 114 |
| 4.2 | N-TRIMETHYLSILYLIMIDO-METALLOCCN-KOMPLEXE VOM TYP [Cp ^(*) ₂ M(NSiMe ₃)Cl] (M = Nb, Ta) | 118 |
| 4.2.1 | ROUTE A: SALZELIMINIERUNG MIT SYNTHONEN FÜR DAS [η ⁵ -C ₅ R ₅] ⁻ - ANION (R = H, Me) | 118 |
| 4.3 | REAKTIVITÄT DER N-TRIMETHYLSILYLIMIDO-KOMPLEXE VOM TYP [Cp ₂ M(NSiMe ₃)Cl] (M = Nb, Ta) | 119 |
| 4.3.1 | EINFÜHRUNG EINES [η ⁵ -C ₅ H ₅] ⁻ -LIGANDEN | 120 |
| 4.3.1.1 | VERGLEICH DER MOLEKÜLSTRUKTUREN VON [(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ Ta(NR)(η ¹ -C ₅ H ₅)] (R = SiMe ₃ : 41 , <i>t</i> Bu: 42) | 122 |
| 4.3.1.2 | VERGLEICH DER TEMPERATURABHÄNGIGEN NMR-SPEKTREN VON [(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ M(NSiMe ₃)(η ¹ -C ₅ H ₅)] und [(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ M(<i>Nt</i> Bu)(η ¹ -C ₅ H ₅)] (M = Nb, Ta) | 127 |
| 4.3.2 | EINFÜHRUNG EINES HYDRID-LIGANDEN | 135 |
| 4.3.3 | REDUKTION VON [Cp ₂ M(NSiMe ₃)Cl] (M = Nb: 38 , Ta: 39) | 136 |
| 4.3.4 | UMSETZUNG MIT CARBONYLMETALLATEN | 137 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.3.5 | (Me ₃ SiN)-SUBSTITUIERTE TANTALKOMPLEXE ALS KATALYSATOREN IN DER ETHYLENPOLYMERISATION | 138 |
|-------|--|-----|

KAPITEL IV :

REAKTIVITÄT EINER HETEROZWEIKERN-VERBINDUNG MIT LATENTEM MEHRFACHBINDUNGSCHARAKTER

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | KENNTNISSTAND | 139 |
| 1.1 | [M]-Fe(CO) ₄ -MEHRFACHBINDUNGEN | 139 |
| 1.2 | [(Me ₃ P) ₂ (<i>t</i> BuN) ₂ WFe(CO) ₄] - EINE YLIDISCHE ZWEIKERNVERBINDUNG MIT LATENTEM MEHRFACHBINDUNGSCHARAKTER | 142 |
| 2 | AUFGABENSTELLUNG | 144 |
| 3 | SYNTHESEPLANUNG | 144 |
| 4 | DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 145 |
| 4.1 | INSERTIONSREAKTIONEN IN DIE DIPOLARE WOLFRAM-EISEN-BINDUNG | 145 |
| 4.1.1 | MOLEKÜLSTRUKTUR VON [(PMe ₃)(<i>t</i> BuN) ₂ W(CH ₂)Fe(CO) ₄] II IM KRISTALL | 146 |
| 4.1.2 | MOLEKÜLSTRUKTUR VON [(PMe ₃)(<i>t</i> BuN) ₂ W(Se)Fe(CO) ₄] III IM KRISTALL | 152 |
| 4.2 | METATHESEREAKTIONEN VON [(PMe ₃) ₂ (<i>t</i> BuN) ₂ WFe(CO) ₄] I | 159 |
| 4.3 | REAKTIVITÄT VON [(PMe ₃)(<i>t</i> BuN) ₂ W(CH ₂)Fe(CO) ₄] II | 159 |
| 4.3.1 | MOLEKÜLSTRUKTUR VON [{(PMe ₃)(<i>t</i> BuN)W{CH ₂ }Fe(CO) ₄ } ₂ {μ-η ² (O,O)-SO ₃ } ₂] 44 IM KRISTALL | 161 |
| 4.4 | VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG WEITERER KOMPLEXE MIT METALL- METALL-MEHRFACHBINDUNG | 165 |
| | ZUSAMMENFASSUNG | 167 |

EXPERIMENTALTEIL

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN | 178 |
| 2 | SPEKTROSKOPISCHE METHODEN | 178 |
| 3 | ANALYTISCHE METHODEN | 180 |
| 4 | AUSGANGSVERBINDUNGEN | 181 |
| 5 | BESCHREIBUNG DER VERSUCHE | 182 |
| | VERBINDUNGEN ZU KAPITEL I: | |
| 5.1 | DARSTELLUNG VON [(η ⁵ -C ₅ Me ₅)W(NMes) ₂ Li(py') ₂] 1 | 182 |
| 5.2 | DARSTELLUNG VON [(η ⁵ -C ₅ Me ₅)W(NMes) ₂ Li(tmeda)] 2 | 183 |
| 5.3 | DARSTELLUNG VON [(η ⁵ -C ₅ Me ₅)Mo(NMes) ₂ Li(py) ₂] 3 | 185 |
| 5.4 | DARSTELLUNG VON [(η ⁵ -C ₅ Me ₅)Mo(NMes) ₂ Li(tmeda)] 4 | 187 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.5 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ 5 | 188 |
| 5.6 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{SiMe}_3]$ 6 | 189 |
| 5.7 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{SnMe}_3]$ 7 | 190 |
| 5.8 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{SnMe}_3]$ 8 | 191 |
| 5.9 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{GeMe}_3]$ 9 | 192 |
| 5.10 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{GeMe}_3]$ 10 | 193 |
| 5.11 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{AuPPh}_3]$ 11 | 194 |
| 5.12 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{AuPPh}_3]$ 12 | 196 |
| 5.13 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{AuPMe}_3]$ 13 | 197 |
| 5.14 | DARSTELLUNG VON $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\}_2\text{Hg}]$ 14 | 198 |
| 5.15 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{I}]$ 15 | 199 |
| 5.16 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{OSiMe}_3]$ 16 | 200 |
| 5.17 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{SMe}]$ 17 | 202 |
| 5.18 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{S}^t\text{Bu}]$ 18 | 203 |
| 5.19 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{SPh}]$ 19 | 204 |
| 5.20 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{S}(2\text{-benzothiazolyl})]$ 20 | 205 |
| 5.21 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{SePh}]$ 21 | 206 |
| 5.22 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{TePh}]$ 22 | 207 |
| 5.23 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{N}_3\text{HSiMe}_3]$ 23 | 208 |
| 5.24 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{N}_3\text{HSiMe}_3]$ 24 | 209 |
| 5.25 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{NHBMes}_2]$ 25 | 210 |
| 5.26 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{NHTos}]$ 26 | 212 |
| 5.27 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{NPh}]$ 27 | 213 |
| 5.28 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Me}]$ 28 | 215 |
| 5.29 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Me}]$ 29 | 216 |
| 5.30 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{C}_6\text{F}_5]$ 30 | 217 |
| 5.31 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})(\text{O})(\text{NHMe})]$ 31 | 218 |

VERBINDUNGEN ZU KAPITEL II:

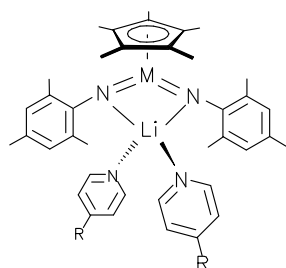
| | | |
|------|---|-----|
| 5.32 | VERSUCH ZUR DARSTELLUNG VON $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{H}]$ | 219 |
| 5.33 | DARSTELLUNG VON $[\{\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\}_2]$ | 220 |
| 5.34 | VERSUCH ZUR DARSTELLUNG VON $[\text{Re}(\text{NMes})_3\text{H}]$ - DARSTELLUNG VON $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$ 32 | 221 |
| 5.35 | DARSTELLUNG VON $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\}_2]$ 33 | 223 |

VERBINDUNGEN ZU KAPITEL III:

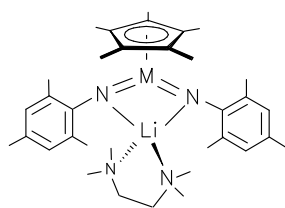
| | | |
|------|--|-----|
| 5.36 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ 34 | 225 |
| 5.37 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ 35 | 226 |
| 5.38 | DARSTELLUNG VON $[\text{Tp}^*\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ 36 | 227 |

| | | |
|------------------------------------|--|------------|
| 5.39 | DARSTELLUNG VON $[\text{Tp}^*\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ 37 | 228 |
| 5.40 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ 38 | 230 |
| 5.41 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ 39 | 231 |
| 5.42 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 40 | 232 |
| 5.43 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 41 | 235 |
| 5.44 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 42 | 238 |
| 5.45 | DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{H}]$ 43 | 240 |
| 5.46 | VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-NSiMe}_3)\}_2]$ (M = Nb, Ta) | 241 |
| VERBINDUNGEN ZU KAPITEL IV: | | |
| 5.48 | DARSTELLUNG VON $[(\text{PMe}_3)(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ II | 242 |
| 5.49 | DARSTELLUNG VON $[(\text{PMe}_3)(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{Se})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ III | 243 |
| 5.50 | DARSTELLUNG VON $[\{(\text{PMe}_3)(t\text{BuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4(\mu, \eta^2(\text{O}, \text{O})\text{-SO}_3)\}_2]$ 44 | 245 |
| LITERATURVERZEICHNIS | | 247 |

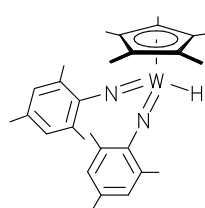
VERZEICHNIS DER VERBINDUNGEN



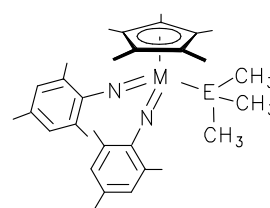
M = W; R = NMe₂: **1**
M = Mo; R = H: **3***



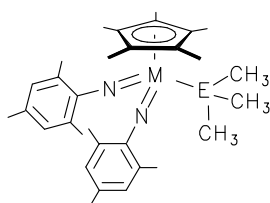
M = W: **2***
M = Mo: **4**



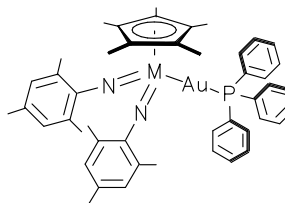
5



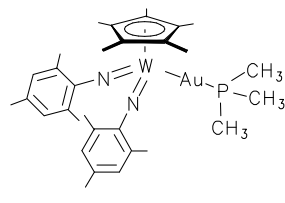
M = W; E = Si: **6**
M = W; E = Sn: **7***
M = W; E = Ge: **9**



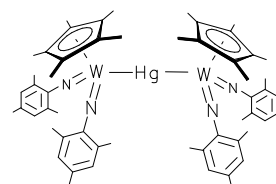
M = Mo; E = Sn: **8**
M = Mo; E = Ge: **10**



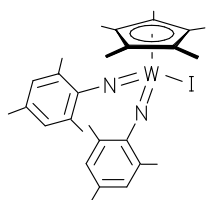
M = W: **11***
M = Mo: **12**



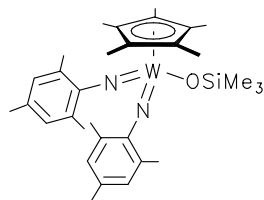
13



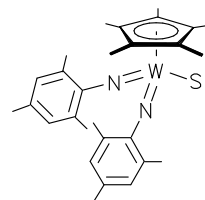
14



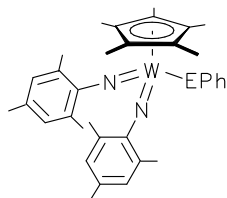
15



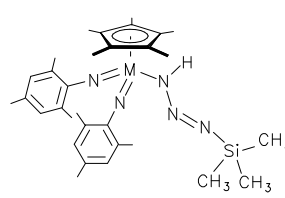
16*



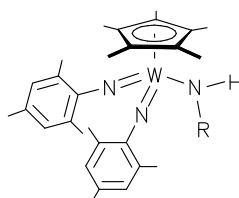
R = Me: **17**
R = *t*Bu: **18**
R = Ph: **19**
R = (2-benzothiazolyl): **20**



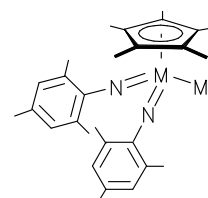
E = Se: **21**
E = Te: **22**



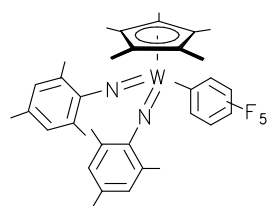
M = W: **23**
M = Mo: **24**



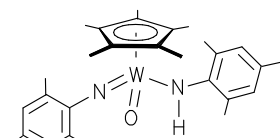
R = BMe₂: **25***
R = Tos: **26**
R = Ph: **27***



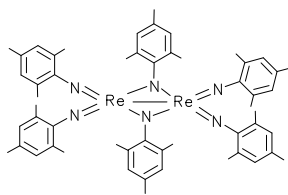
M = W: **28**
M = Mo: **29**



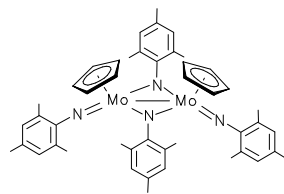
30



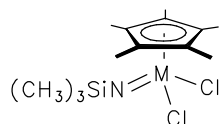
31



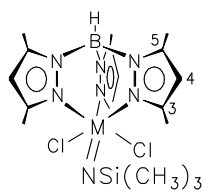
32*



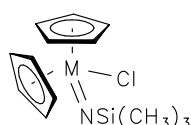
33*



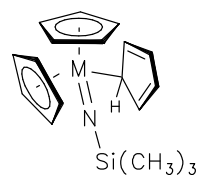
M = Nb: **34**
M = Ta: **35**



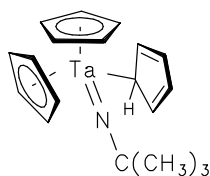
M = Nb: **36**
M = Ta: **37***



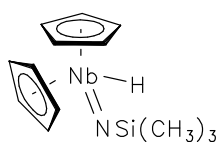
M = Nb: **38**
M = Ta: **39**



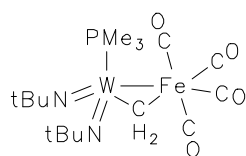
M = Nb: **40**
M = Ta: **41***



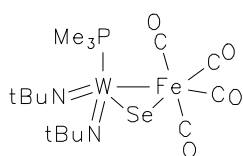
42*



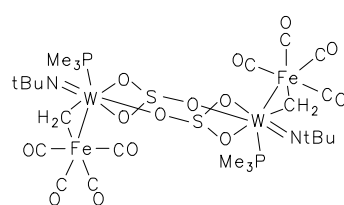
43



II*



III*



44*

Neu synthetisierte Verbindungen sind durch fettgedruckte und unterstrichene arabische Zahlen, bereits bekannte Komplexe durch fettgedruckte und unterstrichene römische Ziffern gekennzeichnet. Verbindungen, die durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert sind, wurden mit * gekennzeichnet.

ERLÄUTERUNGEN

Alphabetisches Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

| <u>Abkürzungen</u> | <u>Bedeutung</u> |
|--------------------|---|
| Ar | Aryl (allg., falls nicht anders spezifiziert) |
| <i>t</i> Bu | <i>tert.</i> -Butyl |
| <i>n</i> Bu | <i>n</i> -Butyl |
| Cp | η^5 -C ₅ H ₅ , η^5 -Cyclopentadienyl |
| Cp* | η^5 -C ₅ Me ₅ , η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl |
| Dip | 2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃ , 2,6-Diisopropylphenyl |
| DME | 1,2-Dimethoxyethan |
| E | Hauptgruppenelement oder elementorganischer Rest |
| Et | Ethyl |
| Ether | Et ₂ O, Diethylether |
| HMPT | (Me ₂ N) ₃ PO, Hexamethylphosphorsäuretriamid |
| KZ | Koordinationszahl |
| L | neutraler 2-Elektronen-Ligand |
| Me | Methyl |
| Mes | 2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ , 2,4,6-Trimethylphenyl, Mesityl |
| OTf | OSO ₂ CF ₃ , Trifluormethansulfonat |
| PMDETA | (Me ₂ NCH ₂ CH ₂) ₂ NMe, Pentamethyldiethylentriamin |
| Ph | Phenyl |
| PPN ⁺ | [Ph ₃ P=N=PPh ₃] ⁺ , Hexaphenyldiphosphoraniminium-Kation |
| <i>i</i> Pr | <i>iso</i> -Propyl |
| py | Pyridin |
| py' | 2,6-Me ₂ C ₅ H ₃ N, 2,6-Dimethylpyridin, Lutidin |
| py'' | 4-NMe ₂ C ₅ H ₄ N, 4-N,N,-Dimethylaminopyridin |
| R | Organylrest, (allg., falls nicht anders spezifiziert) |
| S _N | Nucleophile Substitution |
| SET | Single Electron Transfer |
| THF, thf | Tetrahydrofuran |
| TMEDA | Me ₂ N(CH ₂) ₂ NMe ₂ , Tetramethylethylendiamin |
| Tol | 4-MeC ₆ H ₄ , 4-Tolyl |
| Tos | 4-MeC ₆ H ₄ SO ₂ -, 4-Toluolsulfonyl, Tosyl |
| Tp* | κ^3 -HBpz*, Hydrido-tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borat |
| VE | Valenzelektronen |
| X | monoanionischer 2-Elektronen-Ligand (allg., falls nicht anders spezifiziert) |

Die im Experimentaltail verwendeten Abkürzungen werden zu Beginn des Abschnitts erläutert.

Hochgestellte Zahlen im Endnotenformat bezeichnen die Literaturhinweise.

Neu beschriebene Verbindungen werden durch fettgedruckte und unterstrichene arabische Zahlen symbolisiert. Verbindungen von bereits vorgelegten Dissertationen werden als fettgedruckte und unterstrichene römische Ziffern bezeichnet.

Gleichungen sind durch Zahlen in ihrer Reihenfolge in runden Klammern gekennzeichnet.

Schemata, Abbildungen und Tabellen werden mit einer Laufleiste in ihrer Reihenfolge formuliert.

Bei der Diskussion der Kristallstrukturanalysen werden nur ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in tabellarischer Form aufgelistet. Zahlen in runden Klammern sind die Standardabweichungen der letzten signifikanten Ziffer.

Die in dieser Arbeit einheitlich gewählte Formulierung einer $[M=NR]$ -Doppelbindung schließt den vorhandenen hohen Dreifachbindungsanteil $[M\equiv NR]$ zu den d-elektronenarmen Metallzentren ein.

Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

Eigene Posterbeiträge:

- A. Schorm, D. Runge, G. Wahl, J. Sundermeyer, Posterbeitrag zum 4. Anglo/German Inorganic Chemistry Meeting, Universität Marburg, 14.-17. September 1997: *A Comparative Study of Imido- and Carbonyl Complexes - Question of their Parent Relationship*.
- A. Schorm, D. Runge, J. Sundermeyer, Posterbeitrag zur XVIIIth International Conference of Organometallic Chemistry, Technische Universität München 16.-21. August 1998: *The Bonding Capabilities of Metal Imido Complexes*.
- A. Schorm, D. Runge, U. Radius, J. Sundermeyer, R. Hoffmann, Posterbeitrag zur 5th International Conference of Inorganic Chemistry, University of Sussex (Brighton, UK), 20.-23. Juli 1999: $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ - *A Molecule with a Metal-Metal-Multiple Bond ?*.

Publikationen:

- G. Wahl, D. Kleinhenz, A. Schorm, J. Sundermeyer, R. Stowasser, C. Rummey, G. Bringmann, C. Fickert, W. Kiefer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3237-3251.
- K. Korn, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2125-2132.

Vorträge:

- „Syntheses and Reaktivität of Metal-Metal-bonded Heterobi- and Heterotrimetallic Complexes“ - Edersee-Seminar **1998** im Rahmen des Graduiertenkollegs Marburg.
- „Was verbindet die Imido- und Carbonylkomplexchemie?“ - Doktorandensymposium der Sonderforschungsbereiche SFB 247 (Heidelberg), SFB 347 (Würzburg) und SFB 260 (Marburg) **1999**.

EINLEITUNG

Die Klasse der Imidokomplexe^[1,10] ist neben den schon früher systematisch entwickelten Komplexklassen der Carbonyl^[2]- und Cyclopentadienyl^[3]-Übergangsmetallverbindungen zu einem wichtigen Bestandteil im Gesamtbild der Organometallchemie geworden.

Diese Arbeit widmet sich der Frage, inwieweit die in der Chemie der Metallocene und Carbonylkomplexe typischen Strukturprinzipien und Reaktivitätsmuster sich auch in der vergleichsweise weniger weit entwickelten Imidometall-Komplexchemie widerspiegeln.

1 IMIDOKOMPLEXE - VERWANDTSCHAFTSBEZIEHUNGEN ZU CARBONYL- UND METALLOCCEN-KOMPLEXEN

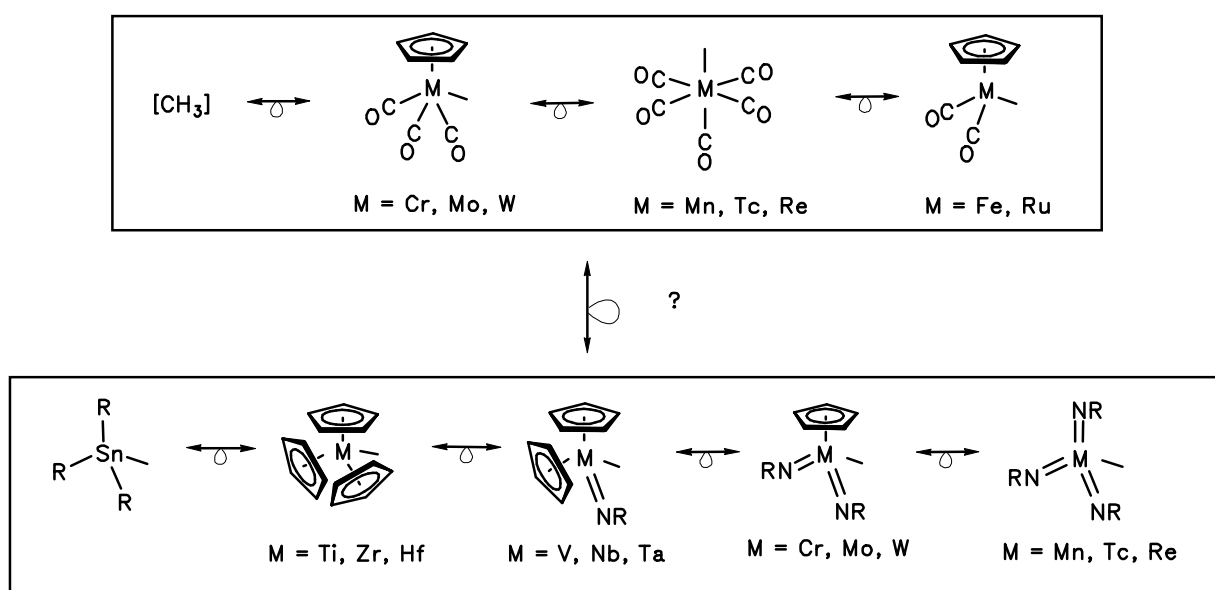
Ein Gesichtspunkt der Grundlagenforschung innerhalb der Metallorganischen Chemie ist das Bestreben, Parallelen und Gemeinsamkeiten in der Struktur und Reaktivität verschiedener Komplexfragmente einer Klasse oder verschiedener Komplexklassen herauszustellen. Dabei sind vor allem zwei Konzepte zu nennen, die Meilensteine in der vergleichenden Betrachtung der Imido-, Cyclopentadienyl- und Carbonyl-Komplexchemie darstellen.

Eines dieser Modelle ist das ISOLOBALKONZEPT^[4], formuliert von R. HOFFMANN, der für diese theoretischen Überlegungen und Rechnungen 1981 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde. Dabei werden den Grundbausteinen der Organischen Chemie, $[\text{CH}_3]$, $[\text{CH}_2]$ sowie $[\text{CH}]$, ungesättigte Komplexfragmente, d.h. Metall-Ligand-Kombinationen $[\text{d}^n\text{ML}_m]$ gegenübergestellt, die aufgrund der Ähnlichkeit ihrer Grenzorbitale, d.h. ihrer Symmetrie, ihrer Gestalt, ihrer ungefähren Energie und der Anzahl der darin befindlichen Elektronen, den organischen Fragmenten vergleichbar sind.

Ein weiteres wichtiges Konzept ist die „CYCLOPENTADIENYL-IMIDO-LIGANDANALOGIE“. Theoretische Untersuchungen zur isolobalen Verwandtschaft zwischen Imidokomplex- und Metallocen-Fragmenten legte erstmals R.R. SCHROCK^[5] am Beispiel von $[\text{W}(\text{NR})_2]$ und $[\text{Cp}_2\text{Hf}]$ dar. Er darf zu den Pionieren in der metallorganischen Imidometallchemie gezählt werden. Was R. HOFFMANN zu dem Verständnis des Reaktionsverhaltens von Carbonylkomplex-Fragmenten später Übergangsmetalle beitrug, entwickelten V.C. GIBSON et al.^[6,7] mittels EHMO-Rechnungen auf dem Gebiet elektronenarmer Imidokomplex-

Fragmente. Weitere experimentelle Arbeiten der Mitarbeiter um R.R. SCHROCK^[8] und Reaktivitätsstudien der eigenen Arbeitsgruppe^[9] trugen zu einem tieferen Verständnis in der Chemie der Imidometallverbindungen bei.

Um einen gemeinsamen Bogen um die Carbonyl-, Cyclopentadienyl- und Imido-Komplexchemie zu spannen, sollten die Reaktivitätsmuster konkreter Vertreter einander gegenübergestellt werden. Die Auswahl der Komplexverbindungen wurde auf der Grundlage der theoretisch und experimentell gefundenen isolobalen Verwandtschaft getroffen. Schema 1 verdeutlicht die Beziehung verschiedener Komplexe zueinander:



Schema 1: Isolobaler Zusammenhang zwischen Imido-, Cyclopentadienyl- und Carbonyl-Komplexfragmenten.

Letztlich bewiesen wurde die Isolobalbeziehung in Schema 1 durch selektive M-M'-Kupplungsreaktionen.^[31a,b]

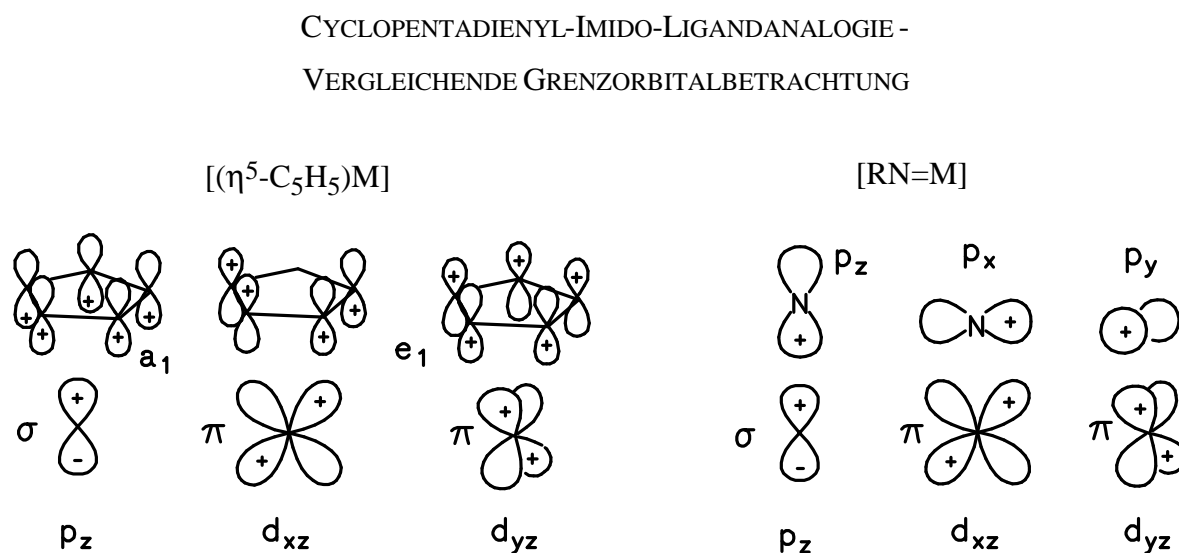
Beide Konzepte, das Isolobalkonzept und die Cyclopentadienyl-Imido-Ligandanalogie, sind essentiell zur Beantwortung der Frage:

„Sind Komplexfragmente eines d-elektronenreichen, π -basischen Metallzentrums in Kombination mit starken π -Akzeptor-Liganden wie CO in ihrer Reaktivität und ihrem Grenzorbitalcharakter vergleichbar mit Komplexfragmenten eines d-elektronenarmen, π -aciden Metallzentrums in Kombination mit starken π -Donor-Liganden wie $[\text{NR}]^2$ -?“

Metall- und Ligandeigenschaften beider Komplexfamilien stehen in inverser Beziehung zueinander, im Wechselspiel von Metall-Ligand σ, π -Donor- bzw. Akzeptorbindung könnten dennoch vergleichbare, isolobale Fragmente entstehen.

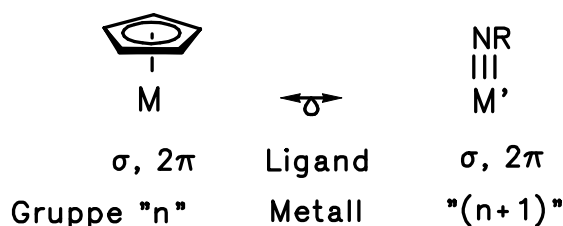
Die Frage konnte eindeutig bejaht werden, da die Bindungsfähigkeit von Komplexfragmenten beider Familien durch die Darstellung zahlreicher heterobi- und heterotrinnuclearer Verbindungen bewiesen werden konnte.^[31,58]

Die Parallelen der Imidometall- zur Metallocenchemie sind offensichtlicher, da vergleichbare Orbitalwechselwirkungen in beiden $\sigma, 2\pi$ -bindenden Liganden diskutiert werden. Schema 2 zeigt, daß bei der Koordination des $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]^-$ und des $[\text{NR}]^{2-}$ -Liganden Metall-d-Orbitale gleicher Symmetrie zu σ, π -Bindungen herangezogen werden.



Schema 2: Orbitalwechselwirkungsschema zur Cyclopentadienyl-Imido-Ligandanalogie.

Um isoelektronische Komplexfragmente zu erhalten, wird beim Austausch des monoanionischen Cyclopentadienyl-Liganden $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]^-$ gegen den dianionischen Imidoliganden $[\text{NR}]^{2-}$ das Metall der nächsthöheren Gruppe gewählt. Somit sind die Anzahl, die Gestalt, die ungefähre Energie, die Symmetrieeigenschaften und die Zahl der Elektronen in den Grenzorbitalen folgender Gruppen vergleichbar:



Es bleibt anzumerken, daß die π -Akzeptorfähigkeit des $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]$ -Liganden bei dieser Näherung vernachlässigt wird. Dies ist streng genommen nur für elektronenarme Komplexe der Elektronenkonfiguration $d^0\text{-}d^2$ anzunehmen.

2 IMIDOKOMPLEXE - VERBINDUNGEN MIT NITRIDOBRÜCKEN

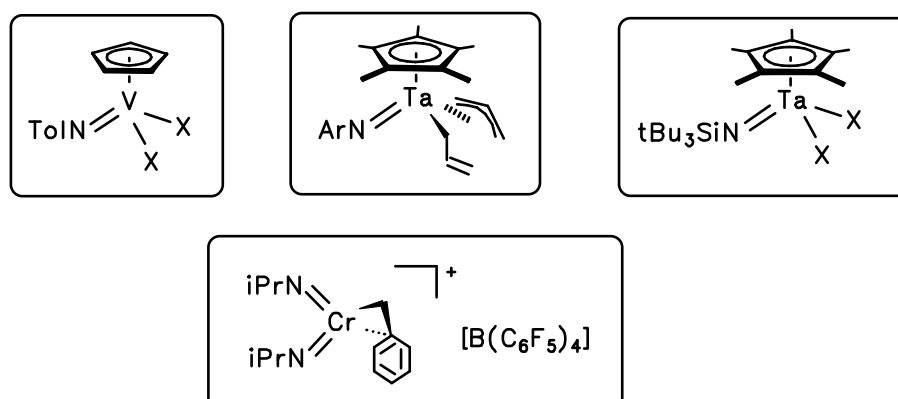
Interessanterweise besitzt der Imidoligand $[\text{NR}]$ ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl) ein ähnliches Bindungsverhalten zum Metallzentrum wie zahlreiche andere Liganden. Er steht nicht nur in isoelektronischer Beziehung zum Oxoliganden^[10], sondern besitzt ein $\sigma, 2\pi$ -Bindungsvermögen, das dem des Oxoliganden^[10] sowie dem des Cyclopentadienyl-Liganden^[11], dem eines Alkylidin-Liganden^[12] und dem eines Alkoxid-Liganden^[13] gegenübergestellt werden kann.

Ebenfalls vergleichbar sollten sich N-Heteroatom-substituierte Imidoliganden verhalten. Als Nitridobrücke wird die Einheit $[\text{M}\equiv\text{N-E}]$ bezeichnet. In den von unserer eigenen Arbeitsgruppe bearbeiteten Verbindungen fungiert das dreifach negativ geladene Stickstoffatom $[\text{N}]^{3-}$ als Brückenglied zwischen Haupt- und Nebengruppenelementen. Im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Schwerpunktprogramms „Nitridobrücken“^[14] wurden die Arbeiten auf dem Gebiet der Imidochemie dahingehend fokussiert, die präparativen und strukturellen Aspekte von Metallkomplexen der 5. - 7. Neben-Gruppe mit linearen Brückenfunktionen $[\text{M}\equiv\text{N-X}]$ ($\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}, \text{S}$) zu untersuchen und die Systematik eines gemeinsamen Struktur- und Bindungsprinzips herauszuarbeiten. Dabei präsentieren sich die N-Organosilyl-substituierten Imidometall-Komplexe als interessante Vertreter. Die R_3Si -Gruppe als potentielle Fluchtgruppe macht sie zu geeigneten Vorläufermolekülen, die den Zugang zu Metallnitriden^[15] ermöglichen oder einen Einsatz als molekulare Vernetzer-Komponenten für Nitridkeramiken^[16] versprechen.

3 IMIDOKOMPLEXE - EINE WEITERE GENERATION VON KATALYSATOREN

Parallel zu der rasanten Entwicklung der Imidometall-Komplexchemie entwickelte sich ihr Anwendungspotential in katalytischen Prozessen, wie der Propylen-Ammonoxidation^[17], Nitrilreduktion^[18], der Aziridinierung^[19] oder Aminierung^[20] von Olefinen durch Übertragung der [NR]-Funktion, d.h. durch die Übertragung eines Nitrens. Ein weiteres Potential dieser Ligandklasse liegt in der Synthese ausreichend flüchtiger und definiert abbaubarer Metallkomplexe mit Amido- und Imido-Liganden, die als molekulare Vorstufen für die Erzeugung carbidischer und nitridischer Hartstoffschichten aus dem Blickwinkel der Materialwissenschaft vielversprechende Ansatzpunkte bieten.^[21]

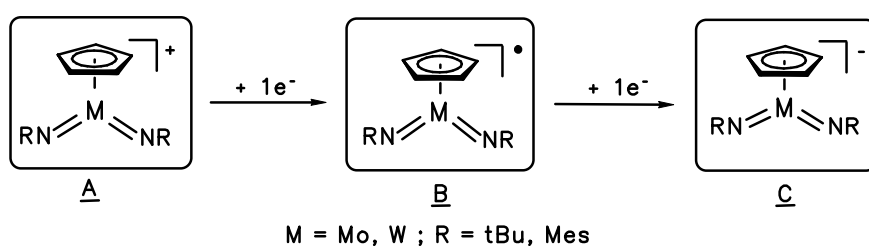
Auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation wurden in den achtziger Jahren vor allem Metallocen- und Halbsandwich-Titanamid-Komplexe („Constraint geometry complexes“) eingesetzt, die jedoch das breite Anforderungsprofil an polyolefinische Produkte zum Teil erst ansatzweise erfüllen konnten.^[22] Eine neue Generation von Katalysatoren, isolobal zu den Metallocenen der Gruppe 4 wurde basierend auf den Überlegungen der Cylopentadienyl-Imido-Ligandanalogie entwickelt. In Schema 3 sind einige Vertreter von Imidokomplexen der Metalle der 5. und 6. Gruppe gezeigt, die mit den Cokatalysatoren MAO oder $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ eine interessante Aktivität in der Ethylenpolymerisation entwickeln. Die damit erhaltenen Polymere weisen Eigenschaften, wie hohe Molekulargewichte und Polydispersitäten auf.^[23,24,25]



Schema 3: Aktive Imidokomplexe in der Ethylenpolymerisation.

4 ALLGEMEINE ZIELSETZUNG

Das Ziel dieser Dissertation liegt in der vergleichenden Diskussion struktureller Gesichtspunkte und Reaktivitätsmuster der Carbonyl-, Metallocen- und Imidokomplexe. Hierzu sollen Spezies näher betrachtet werden, die je nach Elektronenkonfiguration als elektrophile d^0 -Metall-Säuren, als zur Dimerisierung neigende d^1 -Metallradikale oder als nucleophile d^2 -Metall-Basen reagieren können.



Schema 4: Umpolung der Reaktivität des Metallzentrums: d^0 -Metallsäuren A, d^1 -Metallradikale B, d^2 -Metallbasen C.

Es gilt, der Frage nach der Existenz von d^2 -Imidometallat-Komplexen vom Typ C und d^1 -Metallradikalen vom Typ B nachzugehen und die Reaktivitätscharakteristika dieser Spezies gegebenenfalls den bekannten Carbonylmetallaten und Metallocen-Atkomplexen sowie den homodinuclearen Carbonyl- und Metallocenkomplexen gegenüberzustellen.

Des weiteren sollen neue Synthesestrategien zur Umpolung von Halbsandwich-Imidokomplexen entwickelt und die Imidometallate auf ihre Reaktivität im Vergleich zu den verwandten und gut untersuchten Carbonyl- und Metallocenmetallaten untersucht werden. Weiterhin sollen die radikalischen Imidovertreter, die zu d^1 - d^1 -Dimerkomplexen kombinieren, genauer betrachtet werden und der Einfluß des R-Restes am Imidoliganden auf die Struktur und die elektronischen Gegebenheiten am Metallzentrum herausgearbeitet werden.

Inspiziert durch den DFG-Schwerpunkt „Nitridobrücken“ sollen N-*tert.* Butyl- und N-Tri-methylsilyl-Imidokomplexe der Metalle Niob und Tantal im Hinblick auf ihre Synthese, Reaktivität und π -Donorfähigkeit des Imidoliganden verglichen werden.



M = Nb, Ta

versus



M = Nb, Ta

In einem weiteren Kapitel soll die Reaktivität eines zweikernigen Komplexes $[(\text{Me}_3\text{P})_2(t\text{BuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ mit einer hochpolaren, quasi Ylid-ähnlichen Metall-Metall-Bindung untersucht werden. Besonderes Augenmerk gilt der strukturellen Charakterisierung von Produkten der Addition, Insertion und Metathese kleiner Moleküle.

KAPITEL I

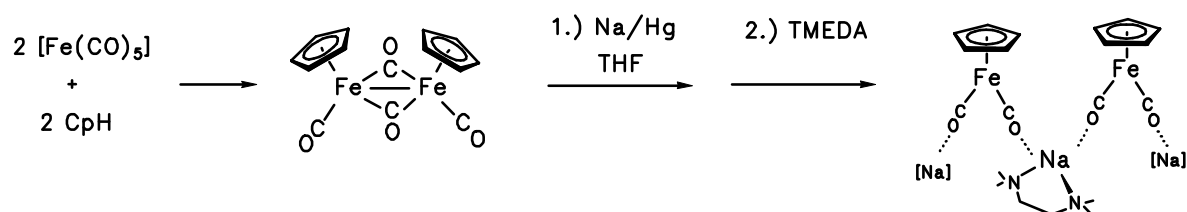
IMIDOMETALLATE DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS - VERWANDTE DER METALLOREN- UND CARBONYLMETALLATE

1 KENNTNISSTAND

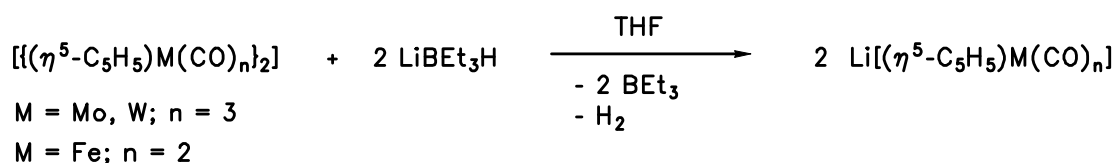
1.1 METALLATE DER CARBONYLKOMPLEXCHEMIE

In der Carbonylchemie sind die Metallate wichtige Synthesebausteine. Die elektronenreichen, meist späten Übergangsmetalle sind durch den sehr guten π -Akzeptor-Liganden CO in neutralen Komplexen derart stabilisiert, daß auch die Reduktion zu einem noch niedervalenteren Metallzentrum leicht möglich ist. Im folgenden sollen Zugangswege zu Carbonylm Metallaten anhand des $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ ^[26a,b,c,d] sowie $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^-$ (M = Mo, W)^[27] Fragments aufgezeigt werden. Es werden Beispiele aus der Literatur erwähnt, in denen sich die Carbonylfragmente isolobal zu den Halbsandwich-Imidofragmenten $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{NR})_2]$ (M = Mo, W; R = *t*Bu, Mes) verhalten, die im Schema 1 aufgezeigt sind.

Die reduktive Spaltung der Metall-Metall-Bindung in $[\{\text{CpFe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2]$ (d^7 - d^7) und $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\}_2]$ (d^5 - d^5) ist die gängigste Darstellungsmethode für die entsprechenden Carbonylm Metallate.^[26]

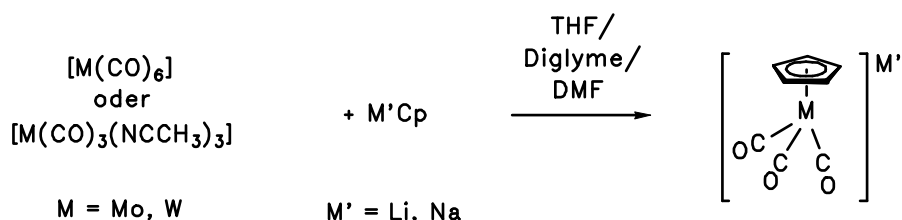


Andererseits wurde erstmals von GLADYSZ und Mitarbeitern die Reduktionswirkung von LiBEt_3H in THF für die Synthese der Metallate genutzt.^[28]



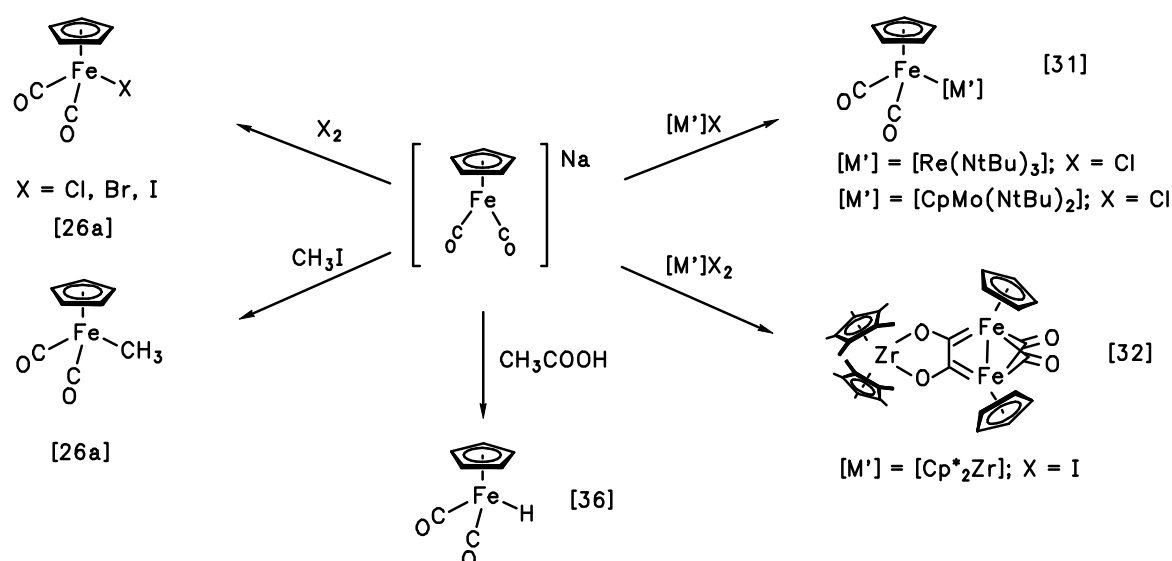
Die spontane Disproportionierung von Dimerkomplexen des Typs $[\{\text{CpM(CO)}_2(\mu\text{-CO})\}_2]$ (M = Mo, W) in Gegenwart von Phosphanen führt ebenfalls zu Halbsandwich-Carbonylmetallaten.^[29]

In einem weiteren, weit weniger genutzten Zugangsweg wird von den homoleptischen Carbonylkomplexen ausgegangen, die mit LiCp oder NaCp zu den Metallaten umgesetzt werden. Diese Strategie wird vor allem für Molybdän- und Wolframkomplexe genutzt.^[27b]



Carbonylmetallate besitzen einen ambidenten nucleophilen Charakter. Vor allem in der Reaktion mit anderen Übergangsmetall-Elektrophilen wird dies deutlich. Der Verlauf der Reaktion kann mit Hilfe des HSAB-Prinzips von PEARSON^[30] interpretiert werden. Zum einen kann eine Reaktion am Metallzentrum unter Knüpfung einer [M]-[M']-Bindung stattfinden.^[31] Andererseits ist der nucleophile Angriff des Carbonyl-Sauerstoffatoms auf harte Lewis-Säuren, wie beispielsweise Li⁺, Na⁺, Al³⁺ oder Zr⁴⁺, literaturbekannt.^[32] In allen Reaktionen ist der Angriff der nucleophil agierenden Carbonylspezies durch eine hohe Selektivität gekennzeichnet, die sich in den recht hohen Ausbeuten der Produkte niederschlägt.

Schon G. WILKINSON bemerkte in seinen frühen Arbeiten^[26a], daß sich Metall-Kohlenstoff-Bindungen wesentlich selektiver durch die Reaktion von Carbonylmetallaten mit Organylhalogeniden knüpfen lassen als mit Edukten umgekehrter Reaktivität, d.h. durch die Reaktion von Halogenocarbonylkomplexen mit Organolithiumverbindungen. Im Schema 5 sind Reaktionen des Eisencarbonylmetallats $[\text{CpFe(CO)}_2]^-$ mit verschiedenen Elektrophilen aufgezeigt:



Schema 5: Reaktivität des $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ -Metallats.

Die Metallate des Molybdäns und Wolframs $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ und $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$ zeigen eine vergleichbare Reaktivität.^[26a,31a,b,33,34]

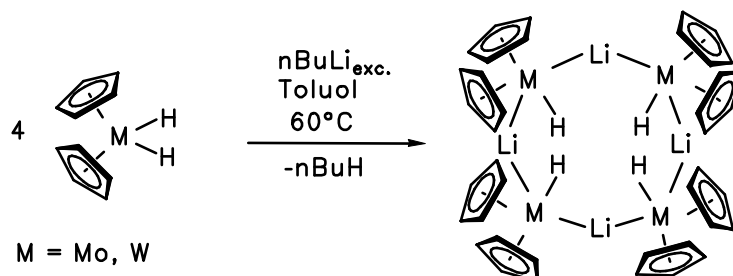
An dieser Stelle sollen die Carbonylmetallhydride gesondert erwähnt werden. Sie stellen im allgemeinen recht stabile^[35], dennoch reaktive und z.T. recht $[\text{M}]\text{-H}$ -acide Verbindungen dar. Für die Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram in $[\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}]$ wird H^+ schon in Gegenwart von Acetationen abstrahiert. Dabei werden die Metallate quantitativ erhalten.^[33] Der pK_s -Wert der acideren Metallhydride $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$ und $[\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{H}]$ liegt folglich im Bereich organischer Säuren bis hin zu Mineralsäuren.^[36] Die Rückreaktion erfolgt spontan, so daß die Hydride durch Protonierung mit Säuren leicht synthetisiert werden können.^[37] Andere Zugangswege zu Carbonylmetallaten werden durch die Hydrierung der kationischen Metallcarbonyle mit NaBH_4 ^[38] oder H_2 eröffnet.

1.2 METALLATE DER METALLOECENKOMPLEXCHEMIE

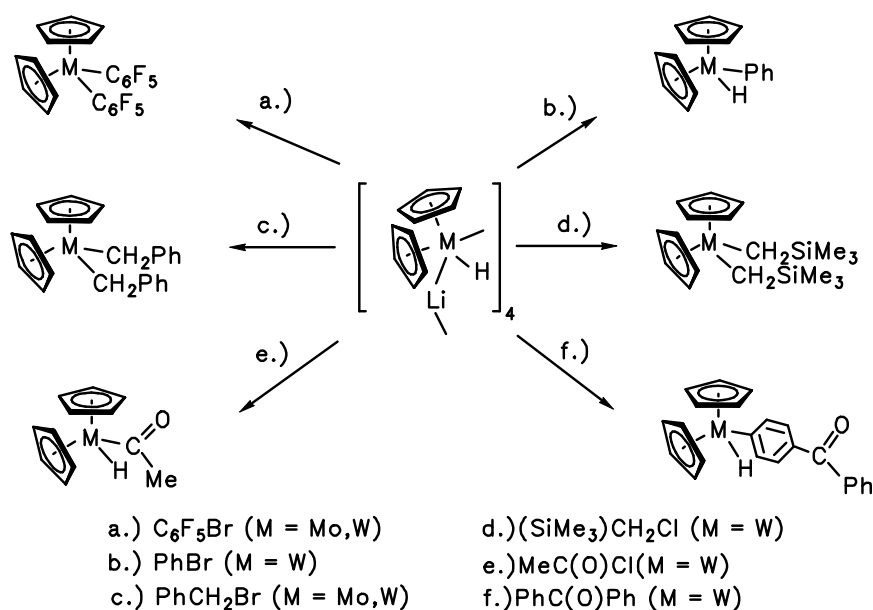
Metalloecenhydride mit einer den Carbonylhydriden vergleichbaren Reaktivität sind beispielsweise $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ und $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$.^[39]

Die Metallatsynthese gelingt durch Deprotonierung der Metalloecen-Komplexe $[\text{Cp}_2\text{MH}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) mit einem Äquivalent oder einem Überschuß an $n\text{BuLi}$ in Toluol bei 60°C .^[40] Durch Röntgenstrukturanalyse ist die Aggregation zu einem Tetramer $[\{\text{Cp}_2\text{MHLi}\}_4]$ über

Lithium-Brücken belegt. In diesen Koordinationspolyedern existieren Molybdän- bzw. Wolfram-Lithium-Wechselwirkungen vom Charakter einer 2 Elektronen-3 Zentren-Bindung.



Das HOMO der so generierten Nucleophile besitzt Metallcharakter. Ihre Reaktivität gegenüber Kohlenstoffelektrophilen wurde intensiv untersucht.^[40] Die Reaktionen mit verschiedenen Alkyl- und Arylhalogeniden sind im folgenden Schema darstellt:



Schema 6: Reaktivität von $[\{\text{Cp}_2\text{MHLi}\}_4]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$).

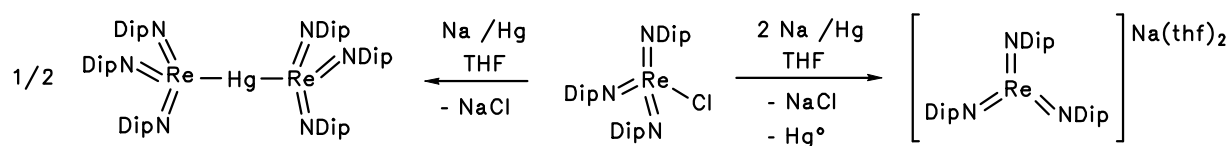
Umsetzungen von $[\{\text{Cp}_2\text{MHLi}\}_4]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) mit CO und CO₂ führen zur Darstellung von Halbsandwich-Carbonylverbindungen. Mit N₂O tritt die Oxidation des Metallats unter Bildung von $[\{\text{Cp}_2\text{MH}\}(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\text{CpM}\}]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) ein. Das Produkt wird ebenfalls bei der Photolyse von $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ erhalten.^[41]

1.3 METALLATE DER IMIDOKOMPLEXCHEMIE

Die Chemie der Imidometall-Komplexe ist geprägt von einem d-elektronenarmen, Lewis-aciden Metallzentrum, das durch den stark π -basischen Imidoliganden stabilisiert wird. Typische Beispiele für Imidometallate der Elektronenkonfiguration d^0 sind $[\text{Li}(\text{OEt}_2)]\text{Cr}(\text{NMes})_3(\text{NHMe})$ ^[42], $\text{Li}_2[\text{M}(\text{NtBu})_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[43] und $\text{Li}[\text{Re}(\text{NR})_4]$ ^[44]. Diese Imidometallate reagieren ausschließlich als N-Nucleophile.

Die Umpolung eines elektrophilen Metallzentrums zu einem nucleophilen Metallzentrum ist in der Imidometallchemie hingegen nur wenig untersucht. Sie kann durch Reduktion erfolgen, wobei jedoch in den meisten Fällen stabile, nicht weiter reduzierbare d^1 - d^1 -homodinucleare, ligandverbrückte Verbindungen gebildet werden (s. Kapitel II).^[44,45,46]

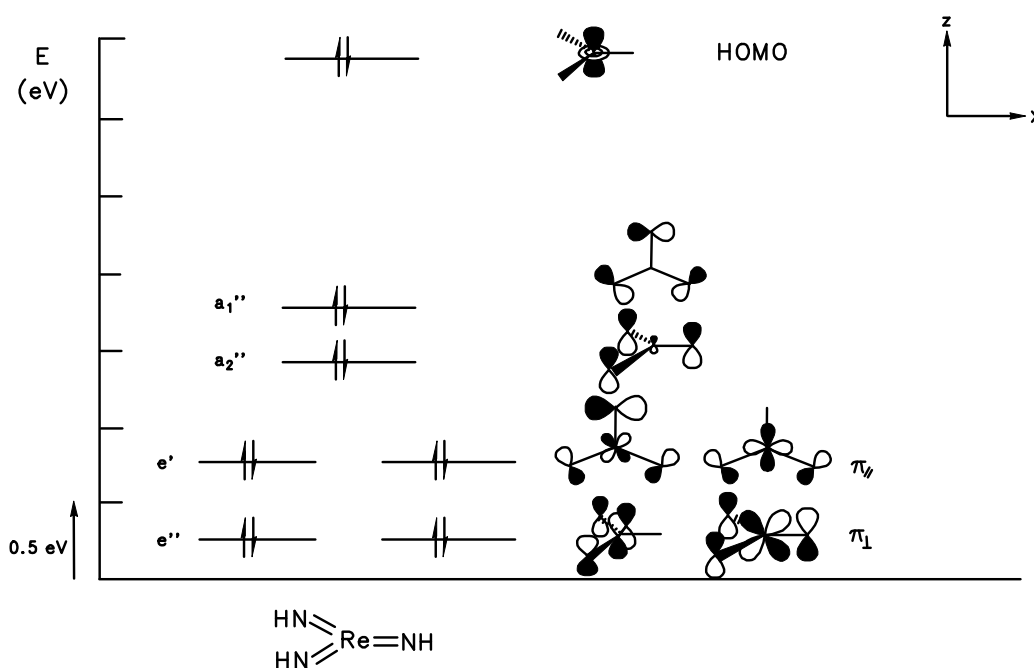
Erstmals gelang es der Arbeitsgruppe um R.R. SCHROCK, ein Imidometallzentrum umzupolen und ein d^2 -Imidometallat zu generieren. Die Reduktion von $[\text{Re}(\text{NDip})_3\text{Cl}]$ mit zwei Äquivalenten Na/Hg führt ausschließlich zur Bildung von $[\text{Na}(\text{thf})_2][\text{Re}(\text{NDip})_3]$.^[47]



Erfolgt die Reduktion von $[\text{Re}(\text{NDip})_3\text{Cl}]$ mit einem Äquivalent Natriumamalgam, so wird der Heterodreikernkomplex $[(\text{DipN})_3\text{Re}]_2\text{Hg}$ erhalten, der durch eine Kristallstrukturanalyse belegt werden konnte.^[47]

Auch das Rheniumimidometallat, das als PPN-stabilisiertes Anion (getrenntes Ionenpaar) kristallisiert werden konnte, wurde strukturell untersucht und durch Extended Hückel-Rechnungen näher charakterisiert.^[8]

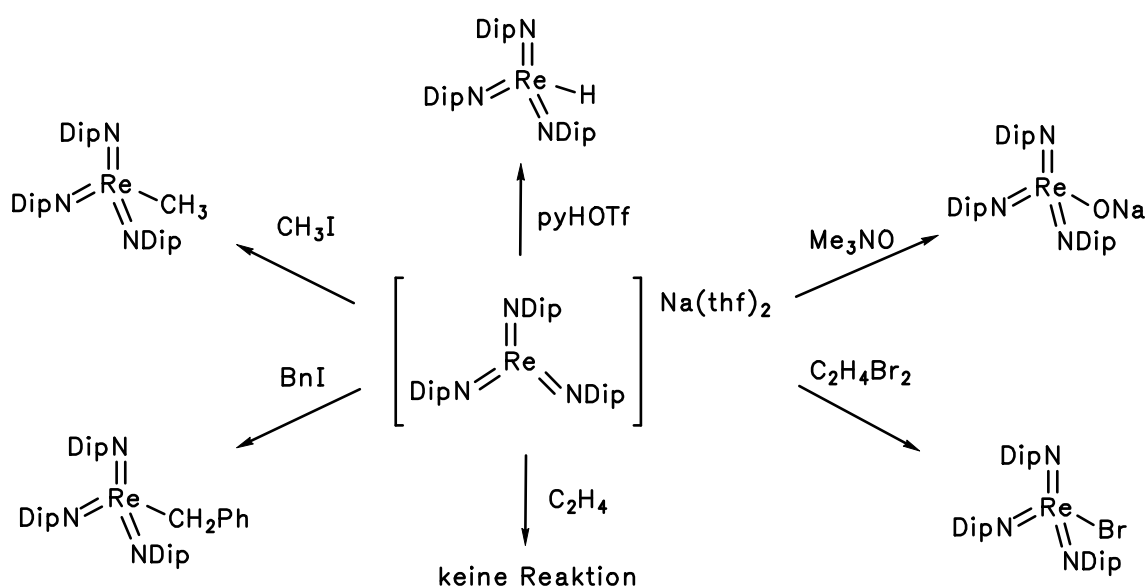
Die Extended Hückel-Rechnungen wurden an der Modellverbindung $[\text{Re}(\text{NH})_3]^-$ durchgeführt. Dabei wurde herausgestellt, daß das überwiegend metallzentrierte HOMO des Rheniumimidometallats d_{z^2} -Orbitalcharakter trägt und das LUMO einem zweifach entarteten Re-N π_{\perp}^* -Orbital entspricht.



Schema 7: Orbitaldiagramm - Ausschnitt aus dem π -Bindungsgerüst des trigonalen Fragmentes $[\text{Re}(\text{NH})_3]^-$.

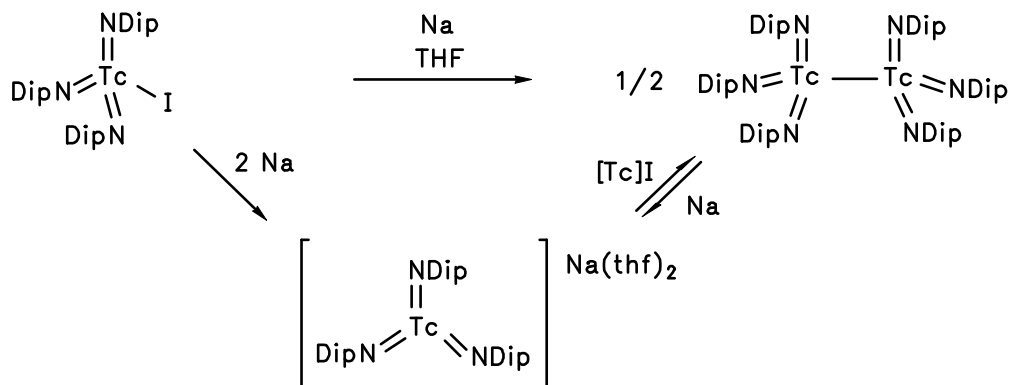
HOMO und LUMO (nicht eingezeichnet) sind mit 1.8 eV hinreichend voneinander separiert, so daß eine Reaktivität nur gegenüber Elektrophilen vorhanden ist.

Die Umsetzung mit verschiedenen Elektrophilen zeigte aber deutlich, daß das Triimidorhenat nicht durch seine Fähigkeit als Metall-Nucleophil, sondern eher als excellentes Reduktionsmittel besticht.^[47] Folgendes Schema verdeutlicht das Reaktivitätsprofil:

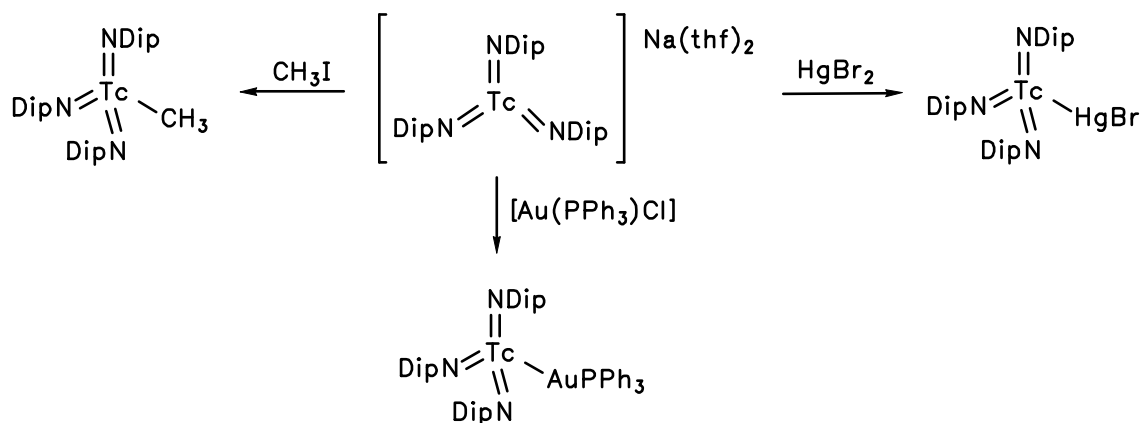


Schema 8: Reaktivität von $[\text{Na}(\text{thf})_2][\text{Re}(\text{NDip})_3]$.

Das zweite literaturbekannte d²-Imidometallat, das des Technetiums [Na(thf)₂][Tc(NDip)₃], wurde von Mitarbeitern um BURELL^[48] durch Reduktion mit Natrium in THF synthetisiert. Es gelingt einerseits die Synthese ausgehend vom d⁰-Komplex [Tc(NDip)₃I]^[49], wie im Fall des Rheniums,^[47] aber auch andererseits ausgehend von der nicht ligandverbrückten d¹-d¹-Dimerverbindung [{Tc(NDip)₃}₂].^[50]



Das Technetiummetallat wurde mit Kohlenstoff- sowie mit Metall-Elektrophilen umgesetzt, wobei Tc-C- bzw. Tc-M-Bindungen geknüpft werden.^[48]



Schema 9: Reaktivität von [Na(thf)₂][Tc(NDip)₃].

2 AUFGABENSTELLUNG

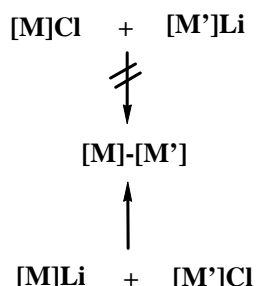
Das Ziel dieses Kapitels liegt in der Darstellung von Halbsandwich-Imidokomplexen, die ein formal anionisches d^2 -Übergangsmetallfragment besitzen. Ihr Synthesepotential sollte darin liegen, als Metallnucleophile gegenüber verschiedenen Elektrophilen zu fungieren.

Die Imidometallate des Molybdäns und Wolframs vom Typ $[\text{CpM}(\text{NR})_2]^-$ und $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NR})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$) waren bislang unbekannt, und es galt Strategien zur Synthese dieser Anionen (mit Na^+ , Li^+ oder PPN^+ als Gegenion) zu entwickeln.

Weiterführend sollen Aussagen zum Synthesepotential dieser Verbindungen getroffen werden. Dafür werden verschiedene organische oder metallorganische Elektrophile herausgegriffen. Der Schwerpunkt liegt in der Darstellung von Metall-Metall-verknüpften Zweikernverbindungen. Der Reiz an der umgepolten Imidometallspezies liegt darin, solche dinuclearen Komplexe zu synthetisieren, deren Darstellung bei der Umsetzung von Imidometallchloriden mit $[\text{M}']$ -Metallaten aufgrund von auftretenden Redoxprozessen scheiterten, oder solche, deren Metall-Nucleophile nicht zugänglich sind. Derartige Nebenreaktionen sind ebenfalls bei der Knüpfung von Metall-Kohlenstoffbindungen beobachtet worden, so daß die Reaktion von Imidometallaten mit C-Elektrophilen als Synthesealternative in Betracht gezogen wird.

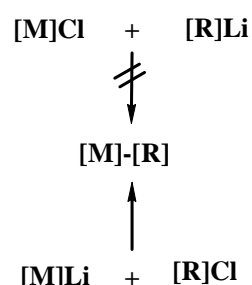
ALTERNATIVEN ZUR KNÜPFUNG VON M-M'- UND M-C-BINDUNGEN

METALL-METALL-BINDUNGSKNÜPFUNG



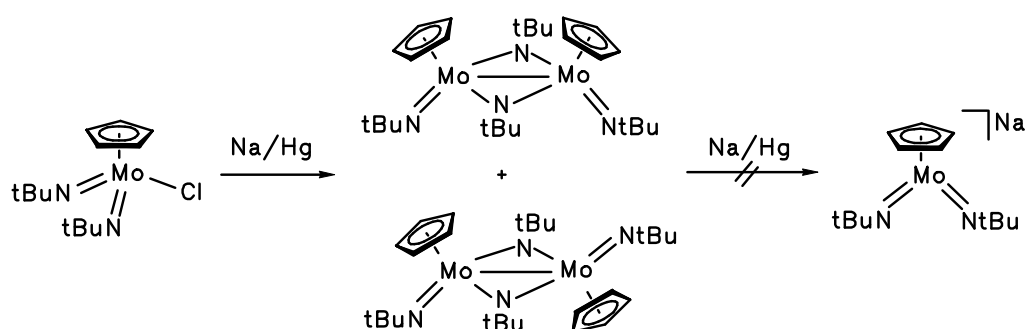
$[\text{M}] = \text{Imidometall-Fragment}$
 $[\text{Cp}_n\text{M}(\text{NR})_m]$
 $[\text{M}'] = \text{beliebiges ÜM-Fragment}$
 $[\text{R}] = \text{beliebiger Organyl-Substituent}$

METALL-KOHLENSTOFF-BINDUNGSKNÜPFUNG



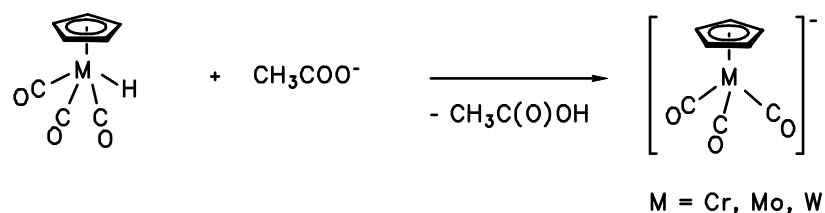
3 SYNTHESEPLANUNG

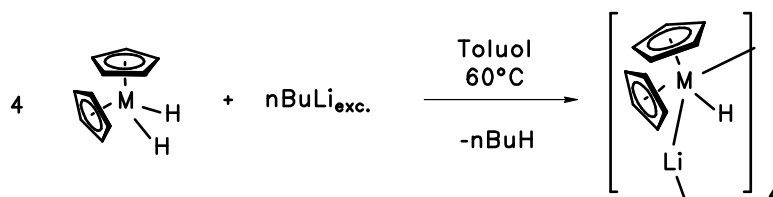
Die Reduktion von Imidometallhalogeniden mit Na/Hg oder mit C₈K führte bisher nur zur Stufe der d¹-d¹-homodinuclearen Metallkomplexe.^[46,47,48,58] Wird ein Überschuß an Reduktionsmittel verwendet, können nur paramagnetische Zersetzungsprodukte erhalten werden. Es liegt nahe, daß die Spaltung der Metall-Metall-Bindung durch die Stabilisierung der verbrückenden Imidoliganden verhindert wird.



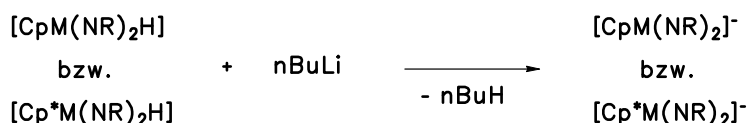
Durch den hohen sterischen Anspruch des (NDip)-Imidoliganden besitzen die homodinuclearen Verbindungen nicht ligandverbrückte Re-Re- bzw. Tc-Tc-Bindungen.^[48,50] Vermutlich ist dies die Ursache für die mögliche Reduktion der halogenosubstituierten Komplexe bis zur Stufe der Imidometallate.

Vor dem Hintergrund dieser Arbeiten wurde die Deprotonierung der hydridosubstituierten Imidokomplexe als Alternative in Betracht gezogen. Wie im Kenntnisstand gezeigt, sind Beispiele aus der Carbonyl^[33]- sowie Metallocen^[40]-Komplexchemie bekannt, die über eine erfolgreiche Deprotonierung unter Bildung von Alkalimetall-stabilisierten Übergangsmetallaten berichten. Die aufgeführten Gleichungen geben nochmals die erfolgreiche Deprotonierung von Hydriden zur Darstellung von Metallaten wieder:



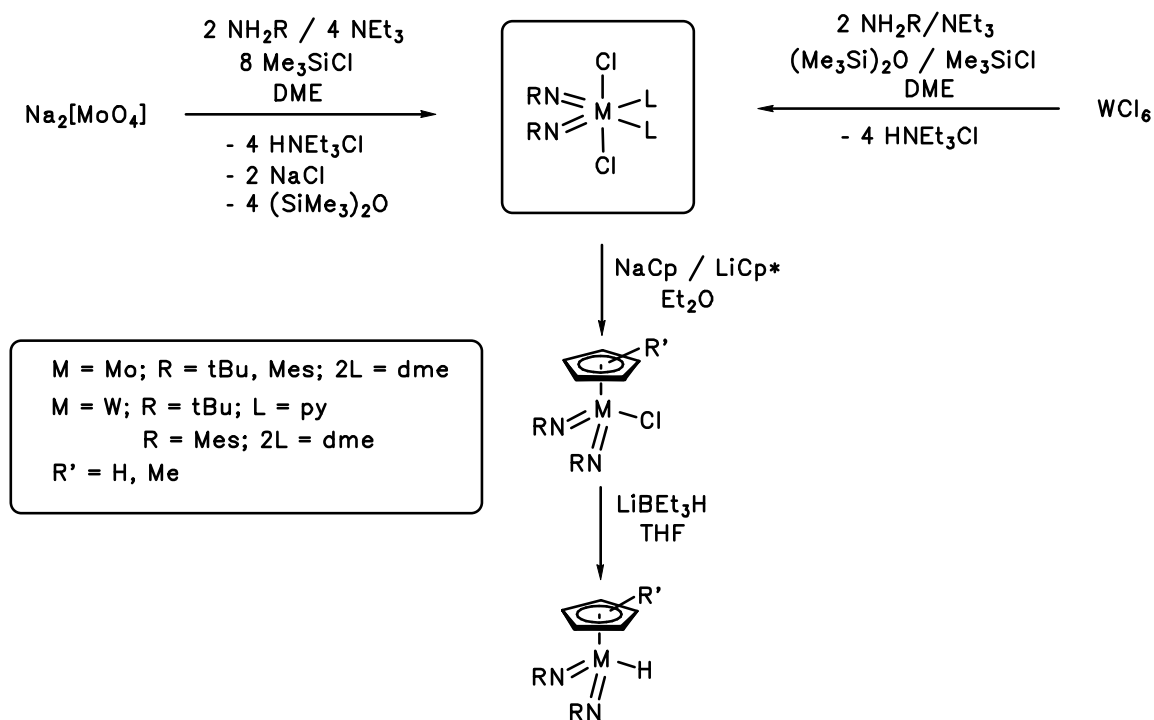


Das Synthesevorhaben wird für die Halbsandwich-Imidokomplexe allgemein übertragen:



M = Mo, W
R = tBu, Mes

Die Imidometallhydride lassen sich auf einer in der eigenen Arbeitsgruppe entwickelten Syntheseroute erhalten.^[52] Bei der Darstellung von $[\text{Cp}^*(*)\text{M}(\text{NR})_2\text{H}]$ (M = Mo, W; R = tBu, Mes) hat sich insbesondere Superhydrid® als Hydriddonor bewährt.

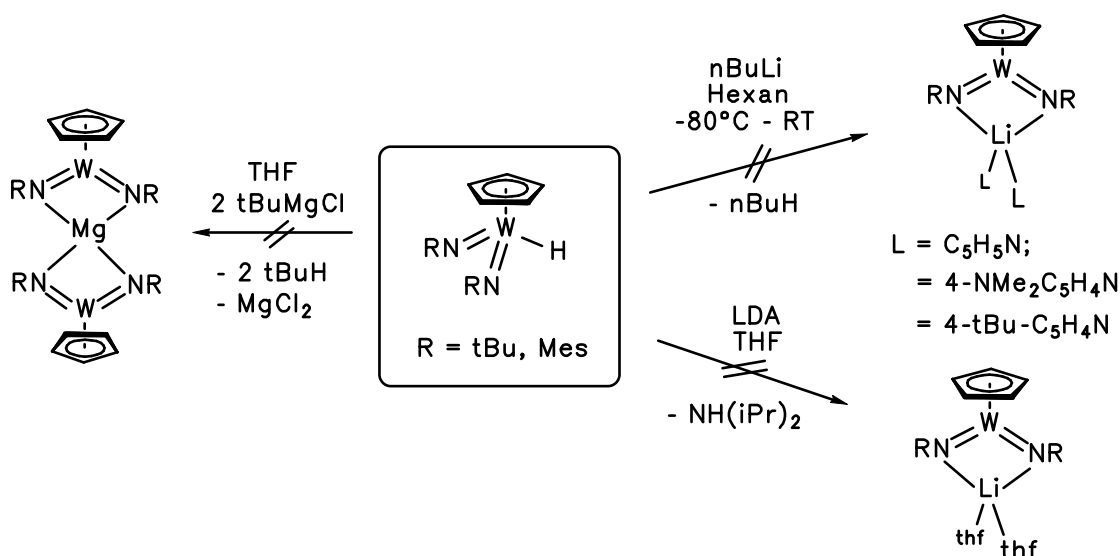


Schema 10: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von d⁰-Imidometallkomplexen der Metalle Molybdän und Wolfram.^[46,51,52,53]

4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

4.1 DARSTELLUNG VON IMIDOMETALLATEN DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

Wie bereits in der Syntheseplanung erwähnt, sollte die Deprotonierung von Imidometallhydriden^[52,54] zu Halbsandwich-Imidometallaten betrachtet werden. Hierzu wurden als erstes die $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]$ -substituierten Hydridverbindungen untersucht. Für keinen der beiden zugänglichen Komplexe $[\text{CpW}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{H}]$ und $[\text{CpW}(\text{NMes})_2\text{H}]$ konnte die erhoffte d^2 -Spezies erhalten werden. Weder die Deprotonierung mit $n\text{BuLi}$ noch mit Grignard-Reagenz oder mit LDA verliefen unter der Bildung eines d^2 -Imidometallats. Das folgende Schema soll Reaktionen aufzeigen, die in jedem Fall zu Produktgemischen führten.

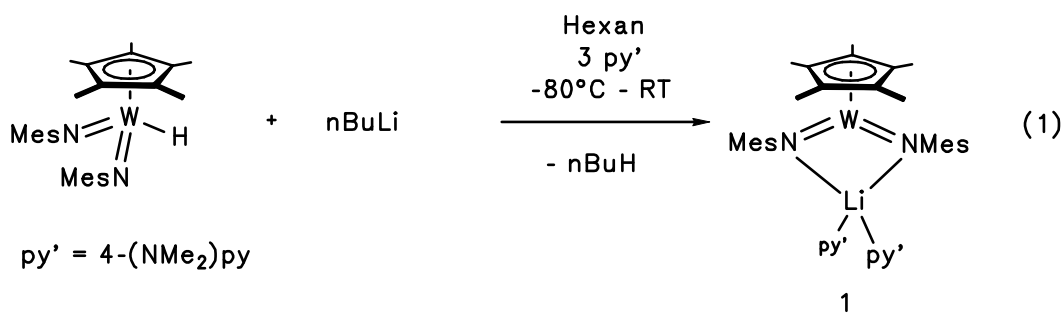


Schema 11: Deprotonierungsversuche von $[\text{CpW}(\text{NR})_2\text{H}]$ ($\text{R} = t\text{Bu, Mes}$).

Hierbei werden hellgelbe Pulver erhalten, die sich bei dem Versuch der Kristallisation aus Toluol/Hexan oder THF/Et₂O zersetzen. Die Verwendung von Donorliganden wie Pyridin, TMEDA oder Kronenethern zur Verbesserung der Kristallisationseigenschaften führte nicht zum Erfolg.

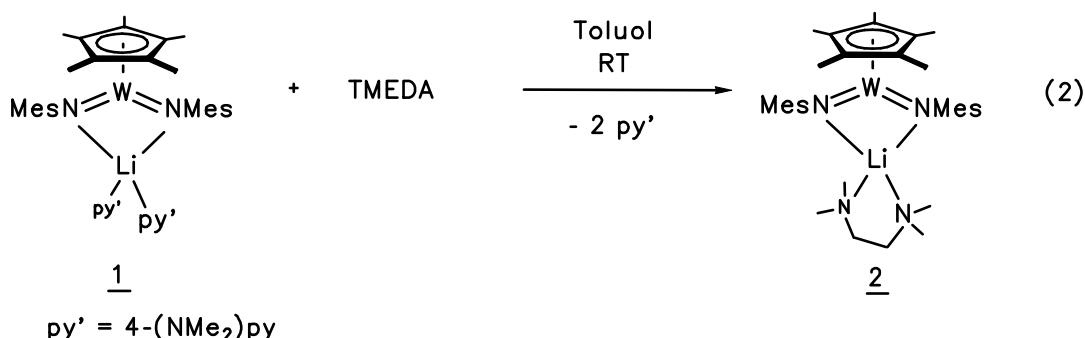
Als mögliche Ursachen für die unselektive H^+ -Abstraktion sind Nebenreaktionen wie die Deprotonierung an der Cp-Funktion oder deren Substitution durch Hydrid denkbar.

Wird das Synthesekonzept hingegen auf die Cp*-substituierten Hydridokomplexe übertragen, so kann im Fall von [Cp*W(NMes)₂H] in Gegenwart von 3 Äquivalenten 4-N,N-Dimethylaminopyridin nach der Zugabe von 1 Äquivalent *n*BuLi bei -80°C und Erwärmen auf RT die Bildung eines hellgrünen Niederschlages beobachtet werden.



Das erhaltene Produkt zeigt im IR-Spektrum im Bereich der charakteristischen W-H-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1930 \text{ cm}^{-1}$ keine Absorption, so daß von der erfolgreichen Deprotonierung des Edukts ausgegangen werden kann. Wegen der Schwerlöslichkeit in gesättigten Kohlenwasserstoffen kann Komplex 1 als grüner Niederschlag abfiltriert und somit vollständig von den Nebenprodukten abgetrennt werden. Die Löslichkeit von 1 in Toluol oder Benzol ist hingegen gut. Das Imidometallat weist außerhalb der Inertatmosphäre eine extrem hohe Luft- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit auf. Die ¹H-, ¹³C- und ⁷Li-NMR-Daten stehen in Einklang mit dem o.g. Strukturvorschlag. Das Resonanzsignal im ⁷Li-NMR-Spektrum weist keine Wolframsatelliten auf. Eine Wechselwirkung zwischen Wolfram und Lithium ist daher eher auszuschließen. Die Äquivalenz der Protonen des Mesitylsubstituenten spricht für eine symmetrische Beteiligung beider Imidoliganden an der Koordination des Lithiums. Im EI-Massen-spektrum wird nicht der Molpeak, sondern [M⁺-CH₃] nachgewiesen. Wegen der extremen Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine exakte CHN-Analyse erhalten werden. Die spektroskopischen Daten ließen somit keine Rückschlüsse darauf zu, ob 1 monomer oder oligomer vorliegt. Denkbar wäre auch eine Aggregation des Komplexes und Koordination des Lithiums, wie sie in der tetrameren Struktur von [{Cp₂MHLi}₄] (M = Mo, W)^[40], in der Molybdän- bzw. Wolfram-Lithium-Bindungen diskutiert werden, vorgefunden wird. Eine eindeutige Klärung kann nur durch eine Kristallstrukturanalyse erfolgen. Es konnten aber weder aus Hexan, THF, Et₂O noch aus einem Toluol/Hexan-Gemisch geeignete Einkristalle erhalten werden.

Wird eine Suspension von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in Toluol mit einem Äquivalent TMEDA versetzt, geht der Komplex vollständig in Lösung. Dabei ist eine Verfärbung nach Dunkelgrün zu beobachten. Das bei dieser Reaktion erhaltene dunkelgrüne Pulver ist wie Verbindung **1** sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Eigenschaften deuten darauf hin, daß eine lithiierte Verbindung gebildet wurde, bei der anstatt der beiden Pyridinliganden der zweizählige N-Donorligand TMEDA koordiniert.



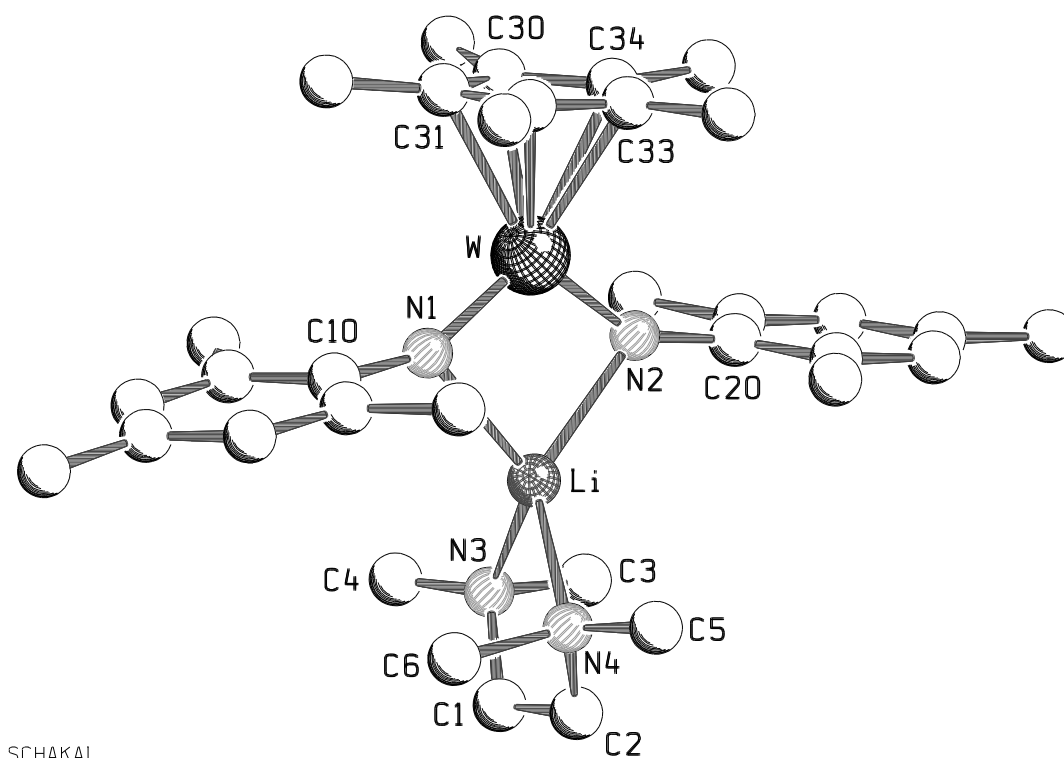
Verbindung **2** ist deutlich besser als **1** in Hexan und Pentan und sehr gut in Toluol oder Benzol löslich. Sämtliche NMR-spektroskopischen Befunde (^1H -, ^{13}C - und ^7Li -NMR) stimmen mit dem in Gleichung (2) formulierten Strukturvorschlag überein. Erneut ließ sich aufgrund der extremen Empfindlichkeit von **2** keine exakte CHN-Analyse erhalten, und der Molpeak war im Massenspektrum nicht detektierbar, so daß eine Kristallstrukturanalyse als eindeutiger Beweis der Existenz der lithiierten Spezies notwendig wurde.

4.1.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{tmeda})]$ **2** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten Lösung von **2** in Hexan können bei -30°C innerhalb von 24 Stunden Einkristalle erhalten werden, die die Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse ermöglichen. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr.: 11) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Das Lithiumatom ist tetraedrisch von den zwei Stickstoffatomen der Mesitylliganden N(1) und N(2) sowie von den TMEDA-Stickstoffatomen N(3) und N(4) umgeben. Der Abstand des Stickstoffatoms N(2) von dem Lithiumatom ist jedoch mit 221.7(15) pm deutlich gegenüber den 3 anderen Donoratomen verlängert. Im Restelektronen-Konturplot befindet sich am N(2) im Vergleich zu den anderen Stickstoffatomen erhöhte Elektronendichte. Die nahezu identischen Wolfram-Imidostickstoff-Abstände, W-N(1) 181.4(6) pm und W-N(2)

181.6(5) pm, liegen im Bereich von stark π -gesättigten Wolframimidokomplexen. Vergleichbare W-N-Abstände werden beispielsweise in trigonal-bipyramidalen d^0 -Wolframtrisimido-Komplexen wie $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2]$ mit 182.2(4) pm und 183.0(4) pm, $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_2t\text{Bu})(\text{PMe}_3)_2]$ mit 182.7(3) pm und 181.7(4) pm oder $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NBMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ mit 183.5(6) pm und 182.8(6) pm vorgefunden.^[55]



SCHAKAL

Abbildung 1: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{tmeda})]$ **2** im Kristall.

Im Vergleich zu d^0 -konfigurierten Cp^* -Mesitylimido-Wolframkomplexen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, in der eigenen Arbeitsgruppe etabliert sind^[46] oder in der Gruppe um WIGLEY^[54] dargestellt wurden, sind die $\text{W-N}_{\text{Imido}}$ -Abstände um rund 5 pm verlängert.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **2**.

| | | | |
|------------|----------|-------------|-----------|
| W-N(1) | 181.4(6) | Li(1)- N(1) | 216.4(13) |
| W-N(2) | 181.6(5) | Li(1)- N(2) | 221.7(15) |
| X(1a)-W(1) | 201.2 | Li(1)- N(3) | 216.0(17) |
| N(1)-C(10) | 140.4(9) | Li(1)- N(4) | 214.2(16) |
| N(2)-C(20) | 139.6(9) | | |

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **2**.

| | | | |
|---------------------------|----------|--------------|----------|
| N(1)-W-X(1) | 128.5 | N(3)-Li-N(1) | 127.5(8) |
| N(2)-W-X(1) | 124.6 | N(3)-Li-N(2) | 115.5(7) |
| N(1)-W-N(2) | 106.4(3) | N(4)-Li-N(1) | 120.0(7) |
| $\Sigma^\circ (\angle W)$ | 359.5 | N(4)-Li-N(2) | 132.9(3) |
| N(1)-W-Li | 52.4(3) | N(1)-Li-N(2) | 83.1(5) |
| N(2)-W-Li | 54.1(3) | N(3)-Li-N(4) | 83.9(6) |
| N(3)-Li-W | 134.5(7) | C(10)-N(1)-W | 151.5(5) |
| N(4)-Li-W | 141.7(7) | C(20)-N(2)-W | 149.2(5) |

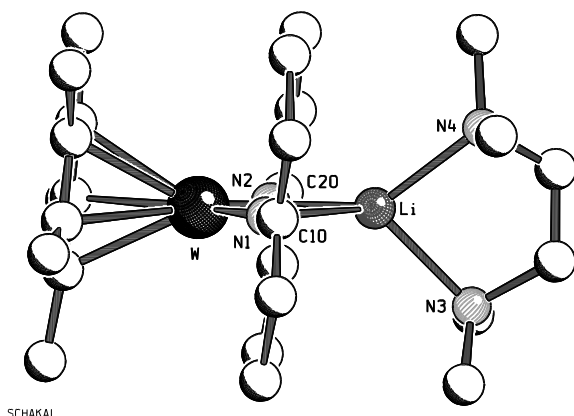


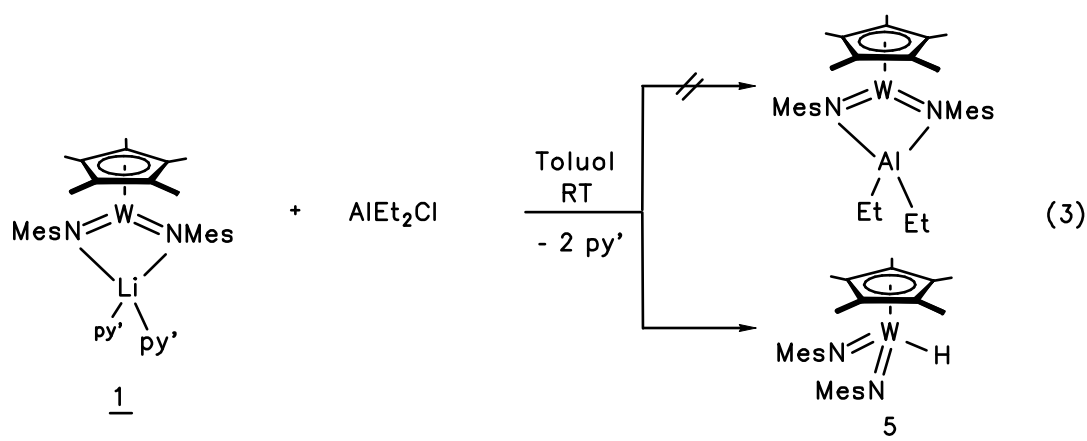
Abbildung 2: Blick senkrecht zur Ebene N(1)-W-N(2) in Komplex **2**.

Interessant ist die Umgebung des Wolframzentrums, die durch den Zentroid (X) des Cp*-Liganden und die beiden Imidostickstoffatome N(1) und N(2) aufgespannt wird. Die Winkelsumme von X-W-N(1) mit 128.5°, X-W-N(2) mit 124.6° und N(1)-W-N(2) mit 106.4(3)° ergibt mit insgesamt 359.5° nahezu ($\Delta = 0.5^\circ$) eine planare Ebene, die in Abbildung 2 dargestellt ist. Das Lithiumatom befindet sich nur geringfügig außerhalb der Ebene.

Dieser Befund weist Parallelen zu Berechnungen auf, die in der Gruppe von R.R. SCHROCK für das Anion $[\text{Re}(\text{NDip})_3]^-$ durchgeführt wurden, welches als PPN-Salz kristallisiert werden konnte.^[8] Dabei koordinieren die drei Imidoliganden exakt trigonal planar an das Rhenium-Metallzentrum. Die drei N-Re-N-Winkel ergeben in summa 360°.

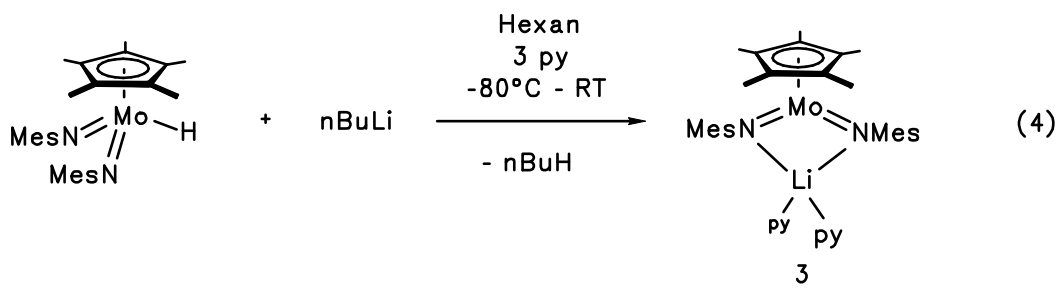
In dem hier vorgestellten Anion $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2]^-$, das in der Struktur eine koordinative Wechselwirkung mit der Lewis-Säure $\text{Li}(\text{tmeda})^+$ aufweist, wird eine Abwinkelung der $\text{W-N-C}_{\text{ispsO}}$ -Achse mit $\text{C}(10)\text{-N}(1)\text{-W} = 151.5(5)^\circ$ und $\text{C}(20)\text{-N}(2)\text{-W} = 149.2(5)^\circ$ vorgefunden. Der Vergleich mit dem isolobalen nackten Anion $[\text{Re}(\text{NDip})]^-$ der Verbindung $[\text{PPN}][\text{Re}(\text{NDip})_3]$ zeigt, daß die untereinander stark differierenden Re-N -Abstände kürzer ($\text{Re-N}(1) = 160.0(10)$ pm, $\text{Re-N}(2) = 175.3(8)$ pm und $\text{Re-N}(3) = 168.4(9)$ pm) und die Re-N-C -Winkel gestreckter ($\text{Re-N}(1)\text{-C}(11) = 168.8^\circ$, $\text{Re-N}(2)\text{-C}(21) = 173.6^\circ$ und $\text{Re-N}(3)\text{-C}(31) = 173.2^\circ$) sind. Rechnungen zufolge besitzt das HOMO des letzteren d_{z^2} -Orbitalcharakter.^[8] Es wurde eindeutig herausgestellt, daß der Energieunterschied der p-Orbitale am Imidostickstoffatom und am Rhenium (N-p_z - und Re-p_z -Orbital) im Vergleich zu dem d_{z^2} -Orbital zu groß ist, so daß eine Konkurrenzreaktion mit Akzeptormolekülen auszuschließen ist.

Die Imidometallate sind wie die Carbonylmetallate ambidente Nucleophile. Mit harten Lewis-Säuren wie Li^+ wird eine Wechselwirkung über die Imidostickstoffatome eingegangen. Versuche, AlR_2^+ als Lewis-Säure gegen das Lithiumkation auszutauschen, schlugen fehl. Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ **1** mit AlEt_2Cl konnte aus dem entstandenen Produktgemisch, welches sich nicht durch Kristallisation trennen ließ, nur $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ **5** identifiziert werden. Die β -H-Eliminierung ist als Folgereaktion denkbar und die Bildung von **5** somit plausibel erklärbar.



Bei der Umsetzung von **1** mit AlMe_2Cl kann bei analoger Reaktionsführung aus dem entstandenen Reaktionsgemisch nur $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{CH}_3]$ **28** isoliert und charakterisiert werden.

Auch im Fall der analogen Molybdän-Verbindung ist es gelungen, ein Imidometallat zu generieren. Werden Kristalle von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{H}]$ in Hexan gelöst und unter Zugabe von 3 Äquivalenten Pyridin bei -78°C mit $n\text{BuLi}$ versetzt, kann schon bei tiefen Temperaturen (-50°C) die Bildung eines hellgrünen Niederschlages beobachtet werden. Nach 1 Stunde Rühren bei RT kann **3** quantitativ abfiltriert werden.



Interessanterweise lassen sich die Anionen weder in Abwesenheit von Pyridinderivaten, noch in Gegenwart von TMEDA/ $n\text{BuLi}$ darstellen.

Das grüne Pulver ist ebenfalls extrem reaktiv. Außerhalb der Inertatmosphäre tritt sofort eine Verfärbung nach Dunkelrot ein. Im IR-Spektrum von **3** wird keine Metall-H-Schwingung beobachtet. Die im Eduktspektrum charakteristische Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 1848\text{ cm}^{-1}$ fehlt, so daß eine erfolgreiche Abspaltung der H-Funktion stattfand.

Auf der Grundlage der NMR-spektroskopischen Daten (^1H -, ^{13}C - und ^7Li -NMR-Spektroskopie) wurde der Verbindung **3** vorerst die Formel $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_3]$ zugeordnet. Durch Integration der Protonensignale wurden drei äquivalente Pyridin-Moleküle bestimmt und als koordinierende Liganden am Lithium angenommen. Auch bei wiederholter Synthese von **3** konnten die Signale und deren Integration in diesem Verhältnis reproduziert werden. Die Komplexverbindung zeigt in sämtlichen Spektren keinerlei Verbreiterung der Resonanzsignale. Die Signale beider chemisch äquivalenter Mesitylliganden, vor allem die ortho- und paraständigen Methylgruppen, erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 2.32\text{ ppm}$ und $\delta = 2.53\text{ ppm}$ als scharfe Singuletts.

Da Lithium in Organyllithium- oder in anderen Komplexverbindungen meist die Koordinationszahl 4 einnimmt^[56], wurde zum einen eine Molybdän-Lithium-Bindung **A** in Erwägung gezogen. Weiterhin kann ein rascher Austausch der Pyridin-Liganden am Lithium-Metallzentrum **B** stattfinden. Zum anderen könnte eine schnelle Fluktuation der Lewis-Säure $\text{Li}(\text{py})_3^+$ die Äquivalenz der Mesitylgruppen **C** vortäuschen. In der folgenden Abbildung sind denkbare Strukturvorschläge wiedergegeben:

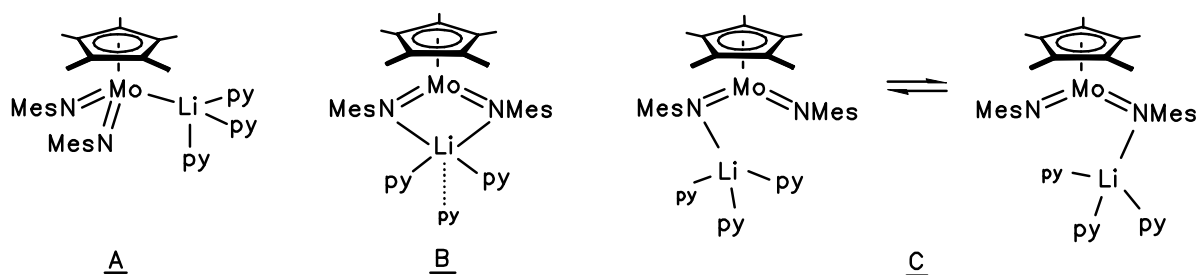


Abbildung 3: Denkbare Strukturvorschläge für $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_3]$.

Zur Klärung, wie die Liganden am Lithium-Kation koordiniert sind, wurden Tief-Temperatur-NMR-Experimente durchgeführt. ^1H -NMR-Messungen bis -80°C in d^8 -Toluol führten aber weder zur Verbreiterung noch zur Separierung der Signale der Mesityl- oder Pyridinliganden. Somit konnte kein fluktuierendes Verhalten in Lösung, das die Strukturvorschläge **A** und **B** rechtfertigt, nachgewiesen werden.

Da anfänglich die Kristallisation der Verbindung nicht gelang, wurde als koordinierender Ligand N,N,N-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) zu einer toluolischen Lösung von **3** gegeben. Hierbei konnte aber das gewünschte Produkt, $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{pmdeta})]$, nicht isoliert, sondern nur Zersetzung beobachtet werden.

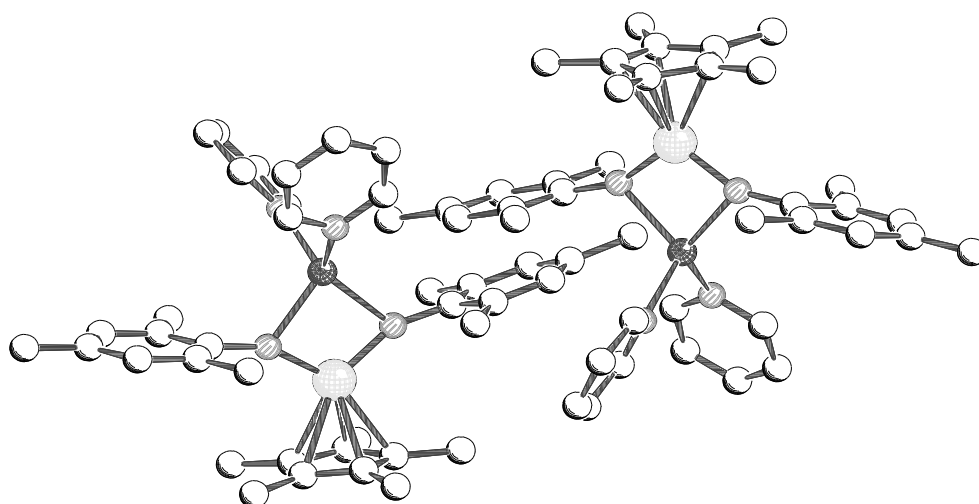
Um zu klären, ob im Fall des Molybdänkomplexes eine andere Koordinationsform verglichen mit **2** vorliegt, wurde die Kristallstrukturanalyse als Beweismittel unerlässlich.

4.1.2 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_2]$ **3** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten Lösung von **3** in Hexan können bei -30°C innerhalb einer Woche Einkristalle erhalten werden, von denen eine Kristallstrukturanalyse angefertigt wurde.

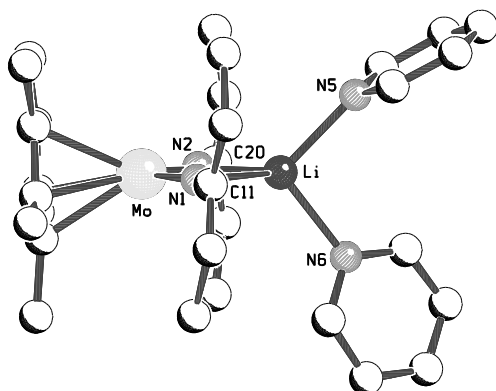
Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit $Z = 2$.

In der asymmetrischen Einheit, die zweimal in der Elementarzelle vorhanden ist, befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle.



SCHAKAL

Abbildung 4: Zwei symmetrieunabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

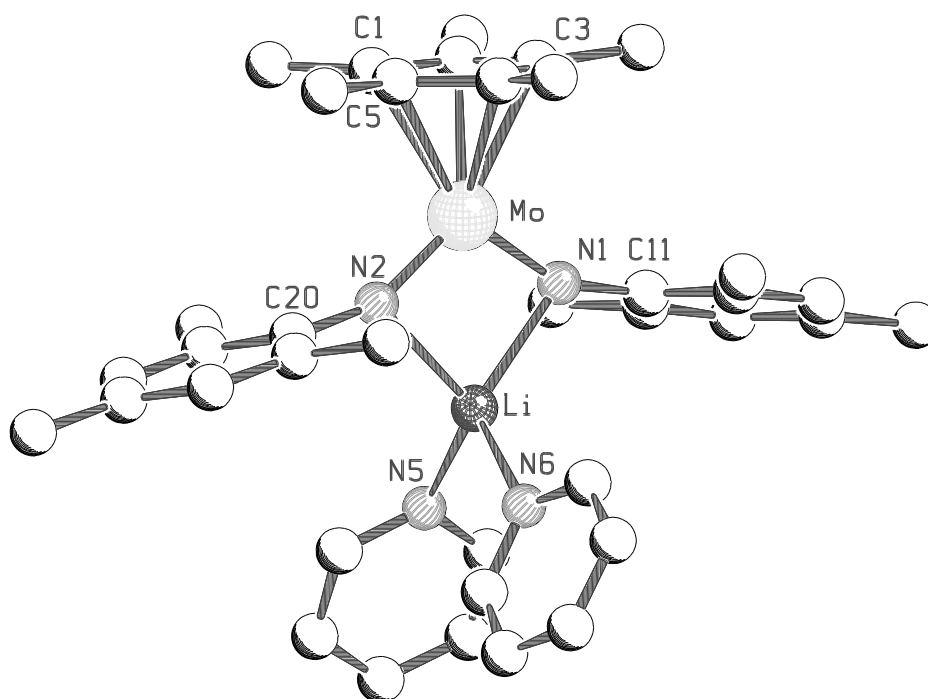


SCHAKAL

Abbildung 5: Blick senkrecht zur N(1)-Mo(1)-N(2)-Ebene von Verbindung 3.

Beide Moleküleinheiten unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Bindungslängen und Bindungswinkeln, wie aus den Tabellen 3-6 zu entnehmen ist. Wie im Fall der Wolframverbindung 2 ist das Molybdänzentrum ebenfalls so koordiniert, daß durch den Zentroid (X(1)) des Cp*-Liganden und den beiden Imido-stickstoffatomen eine planare Ebene um das Metallzentrum formuliert werden kann. Die Winkelsumme aus X(1)-Mo(1)-N(1) mit 127.4° , X(1)-Mo(1)-

N(2) mit 125.8° und N(1)-Mo(1)-N(2) mit $106.8(12)^\circ$ beträgt exakt 360° . Das Lithium-Atom liegt nur geringfügig außerhalb der von Mo, N(1) und N(2) definierten Ebene.



SCHAKAL

Abbildung 6: Molekülstruktur von **3** im Kristall.

Die Molybdän-Imidostickstoff-Abstände sind mit 181.2(2) pm und 179.7(3) pm nahezu identisch. Die $N_{\text{Imido}}\text{-Li}$ -Abstände unterscheiden sich ebenfalls kaum. Dies steht im Gegensatz zur Wolframverbindung **2**. Die Bindungen N(1)-Li(1) und N(2)-Li(1) sind mit 215.8(7) pm und 215.1(7) pm deutlich verlängert im Vergleich zu den Bindungsabständen, die die beiden Pyridin-Liganden zum Lithium mit N(5)-Li(1) = 207.5(8) pm und N(6)-Li(1) = 209.2(7) pm eingehen. Die beiden Pyridinliganden sind somit für das Lithiumatom die stärkeren Stickstoffdonoren im Vergleich zu den beiden Mesitylimidoliganden. Dennoch wird bei der Reaktion mit einem Überschuß Pyridin kein Ionenpaar der Form $[\text{Li}(\text{py})_4]^+[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2]^-$ gebildet.

Die Deprotonierung von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{H}]$ mit $n\text{BuLi}$ in Gegenwart von 10 Äquivalenten 4-*t*Bu-py führt zu einer dunkelgrünen Verbindung, der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge die Formel $[\text{Li}(\text{py}')_6]^+[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2]^-$ zugeordnet werden kann. Die gegenüber **1** und **3** erhöhte Empfindlichkeit der Verbindung läßt die Bildung eines nackten Anions vermuten. Es gelang jedoch nicht, weitere analytische Untersuchungen durchzuführen oder die Verbindung kristallographisch zu dokumentieren.

Die Imidostickstoffatome von **3** sind wie in Verbindung **2** sp^2 -hybridisiert, so daß sie zur Koordination der Lewis-Säure $\text{Li}(\text{py})_2^+$ befähigt sind. Die Achsen C(11)-N(1)-Mo(1) mit $155.3(2)^\circ$ und C(20)-N(2)-Mo(1) mit $155.9(2)^\circ$ sind entsprechend abgewinkelt. Li^+ als harte

Lewis-Säure wechselwirkt mit den harten Lewis-basischen Stickstoffatomen der Mesitylimidoliganden. Dadurch wird erneut das ambidente Verhalten der d²-Imidometallate herausgestellt.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **3** (Molekül 1).

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Mo(1)-N(1) | 181.2(2) | Li(1)- N(1) | 215.8(7) |
| Mo(1)-N(2) | 179.7(3) | Li(1)- N(2) | 215.1(7) |
| X(1a)-Mo(1) | 201.2 | Li(1)- N(5) | 207.5(8) |
| N(1)-C(11) | 139.4(4) | Li(1)- N(6) | 209.2(7) |
| N(2)-C(20) | 140.7(4) | | |

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **3** (Molekül 1).

| | | | |
|----------------------------------|-----------|------------------|----------|
| N(1)-Mo(1)-X(1a) | 127.4 | N(1)-Li(1)-N(5) | 122.7(3) |
| N(2)-Mo(1)-X(1a) | 125.8 | N(1)-Li(1)-N(6) | 121.1(3) |
| N(1)-Mo(1)-N(2) | 106.8(12) | N(2)-Li(1)-N(5) | 120.2(3) |
| Σ° (\angle Mo(1)) | 360.0 | N(2)-Li(1)-N(6) | 110.9(3) |
| N(1)-Mo(1)-Li(1) | 53.50(16) | N(1)-Li(1)-N(2) | 84.5(3) |
| N(2)-Mo(1)-Li(1) | 53.35(15) | N(5)-Li(1)-N(6) | 98.5(3) |
| N(5)-Li(1)-Mo(1) | 134.6(3) | C(11)-N(1)-Mo(1) | 155.3(2) |
| N(6)-Li(1)-Mo(1) | 126.3(3) | C(20)-N(2)-Mo(1) | 155.9(2) |

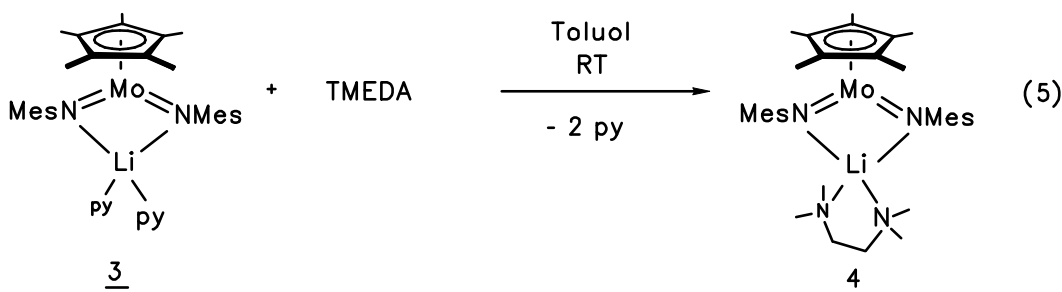
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **3** (Molekül 2).

| | | | |
|-------------|----------|------------|----------|
| Mo(2)-N(3) | 181.5(3) | Li(2)-N(3) | 216.6(7) |
| Mo(2)-N(4) | 180.6(7) | Li(2)-N(4) | 213.5(7) |
| X(1b)-Mo(2) | 201.0 | Li(2)-N(7) | 208.9(7) |
| N(3)-C(40) | 139.7(4) | Li(2)-N(8) | 205.9(7) |
| N(4)-C(49) | 139.6(4) | | |

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **3** (Molekül 2).

| | | | |
|----------------------------------|-----------|------------------|----------|
| N(3)-Mo(2)-X(1b) | 129.5 | N(3)-Li(2)-N(7) | 122.1(3) |
| N(4)-Mo(2)-X(1b) | 124.0 | N(3)-Li(2)-N(8) | 121.3(3) |
| N(3)-Mo(2)-N(4) | 106.4 | N(4)-Li(2)-N(7) | 121.8(3) |
| Σ° (\angle Mo(2)) | 359.9 | N(4)-Li(2)-N(8) | 108.8(3) |
| N(3)-Mo(2)-Li(2) | 53.67(16) | N(3)-Li(2)-N(4) | 84.8(3) |
| N(4)-Mo(2)-Li(2) | 52.71(16) | N(7)-Li(2)-N(8) | 99.0(3) |
| N(7)-Li(2)-Mo(2) | 124.5(3) | C(40)-N(3)-Mo(2) | 155.0(2) |
| N(8)-Li(2)-Mo(2) | 136.0(3) | C(49)-N(4)-Mo(2) | 154.6(2) |

Da die Reaktion von **3** mit dem dreizähligen Chelatligand PMDETA mißlang, sollte ein möglicher Austausch der Pyridinliganden durch TMEDA, der für Verbindung **1** erfolgreich durchgeführt werden konnte, untersucht werden. Wird 1 Äquivalent TMEDA bei RT zu einer Suspension von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_2]$ **3** in Toluol getropft, so wird ein Aufklaren der Lösung und eine Verfärbung nach Dunkelgrün beobachtet.

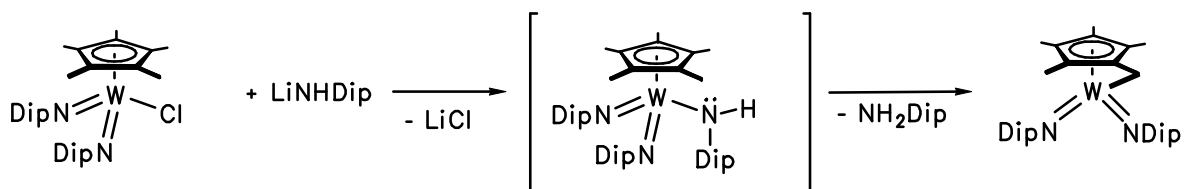


Dem Produkt wurde aufgrund von NMR- und IR-spektroskopischen Befunden die Strukturformel **4** (in Analogie zu **2**) zugeordnet. Durch die hohe Empfindlichkeit der Verbindung war aber weder eine entsprechende CHN-Analyse noch ein entsprechendes Massenspektrum zu erhalten. Im letzteren Fall wird stets das Hydrolyseprodukt $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{H}]$ nachgewiesen.

Die Verbindung ist wie die zuvor vorgestellten Verbindungen **1** - **3** äußerst luft- und hydrolyseempfindlich und ihr Löslichkeitsverhalten entspricht dem der analogen Wolframverbindung **2**.

In keiner der Deprotonierungsreaktionen wurde eine H^+ -Abstraktion am $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ -Liganden festgestellt. Derartige „tucked in“-Komplexe, wie sie in der Gruppe um WIGLEY

spektroskopisch nachgewiesen und isoliert wurden, konnten nicht erhalten werden.^[54] Eine Reaktion, bei der ein „tucked-in“-Komplex gebildet wird, ist in der folgenden Gleichung dargestellt:



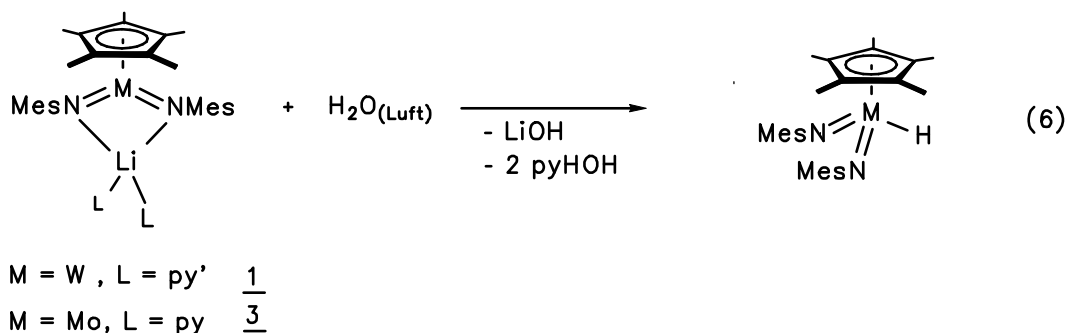
4.2 REAKTIONEN VON IMIDOMETALLATEN MIT HAUPTGRUPPEN-ELEKTROPHILEN

Es galt, die Umpolung durch Abfangreaktionen mit Elektrophilen nachzuweisen. Durch diese Umsetzungen sollten Aussagen zur Reaktivität der anionischen Metallfragmente des Molybdäns und Wolframs getroffen werden.

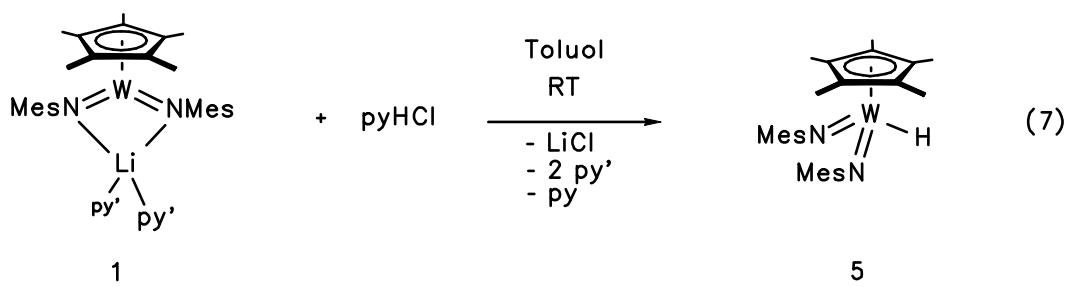
Strukturelle Gemeinsamkeiten des Rheniumimidometallats [PPN][Re(NDip)₃] mit den Halbsandwich-Imidometallaten **2** und **3** lassen auf mögliche Parallelen in ihren Reaktivitäten gegenüber σ -bindungsfähigen Elektrophilen schließen.

4.2.1 PROTONIERUNG AM METALLZENTRUM - DIE KLASSISCHE METALL-BASEN-REAKTION

Werden die Imidometallate **1** - **4** kurzzeitig als Feststoffe außerhalb der Inertatmosphäre gehandhabt, tritt im Fall der Wolframverbindung sofort eine Orangefärbung, im Fall der Molybdänverbindung eine Rotfärbung der jeweils grünen Pulver ein. Durch die Luftfeuchtigkeit werden die lithiierten Spezies in ihre Hydride überführt.



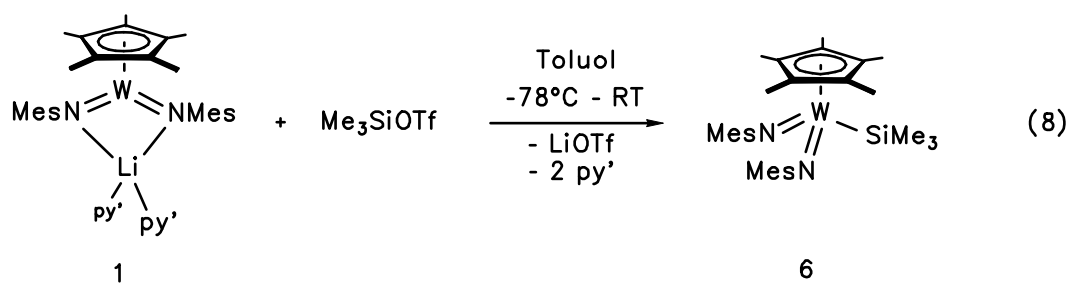
Eine kontrollierte und quantitative Reaktion zu den Hydriden ist exemplarisch für $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ durchgeführt worden. Wird Verbindung **1** mit Pyridiniumhydrochlorid in Toluol umgesetzt, so kann innerhalb weniger Minuten eine langsame Verfärbung nach Orange beobachtet werden.



Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind identisch mit denen des Produkts, welches bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ mit LiBEt_3H in THF erhalten wird. IR- und massenspektroskopische Daten sowie die Elementaranalyse beweisen die Darstellung der Verbindung. **5** ist in Pentan und Hexan gut sowie in Toluol und Benzol sehr gut löslich. Kristalle können aus einer gesättigten Lösung des Komplexes in Hexan bei -30°C erhalten werden. Die Darstellung des Hydrids erfolgt quantitativ.

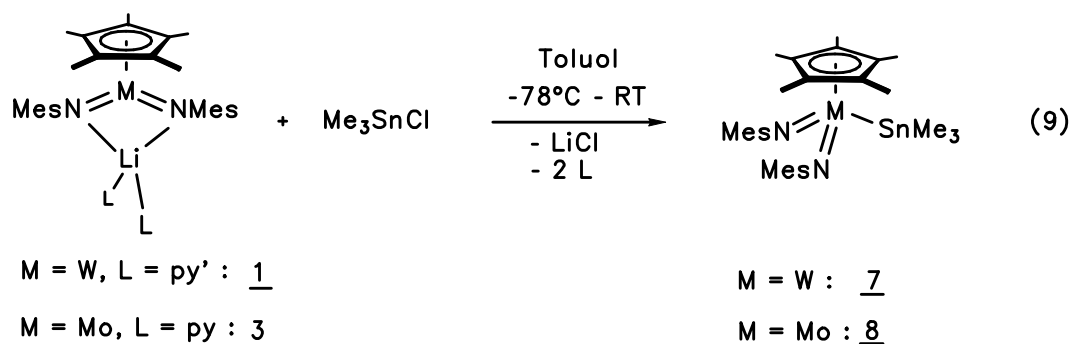
4.2.2 SYNTHESE VON (Me_3E) -SUBSTITUIERTEN IMIDOKOMPLEXEN ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge}$)

Setzt man $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in Toluol bei -78°C mit Me_3SiCl um, kann nur ein Gemisch aus $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ und weiteren Komponenten mit Me_3Si -Gruppen nachgewiesen werden. Gleiches trifft für die Reaktion mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ zu. Unter Verwendung von Me_3SiOTf , einem weitaus stärkeren Elektrophil, ist es aber möglich, die Nebenreaktionen derart zu begrenzen, daß $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{SiMe}_3]$ **6**, wenn auch nur in 20%-iger Ausbeute, erhalten werden kann.



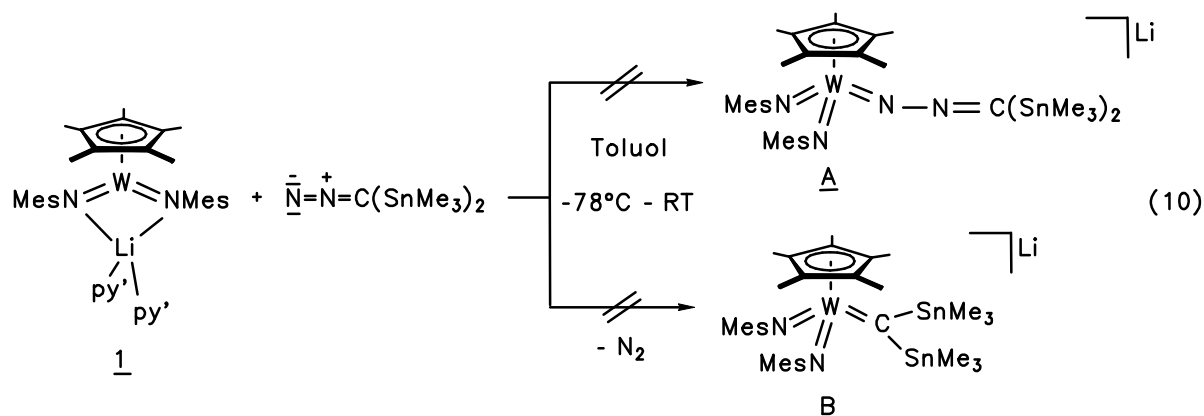
Das gelbe Pulver zeigt sehr gute Löslichkeiten in allen gängigen nicht chlorierten Solventien. Die Signale der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren weisen auf die Bildung von Komplex 6 hin. IR- und Massenspektroskopie untermauern die Bildung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{SiMe}_3]$.

Die Trimethylstannyl-substituierten Halbsandwich-Imidokomplexe des Molybdäns und Wolframs können durch die Reaktion von 1 und 3 mit Me_3SnCl erhalten werden.



Die für beide Metalle tief dunkelroten Komplexe sind in gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut löslich. Nur die Wolframverbindung kristallisiert aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30°C aus, der analoge Molybdänkomplex verbleibt als rotes Öl. In beiden Fällen sind die Verbindungen durch ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie charakterisiert und durch IR- und Massenspektroskopie sowie CHN-Analyse belegt. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind Satelliten, die sich aus der Kopplung mit dem ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Kern ergeben, sichtbar. Im ^{119}Sn -Spektrum sind nur Satelliten des ^{183}W -Kerns mit geringer Intensität detektierbar.

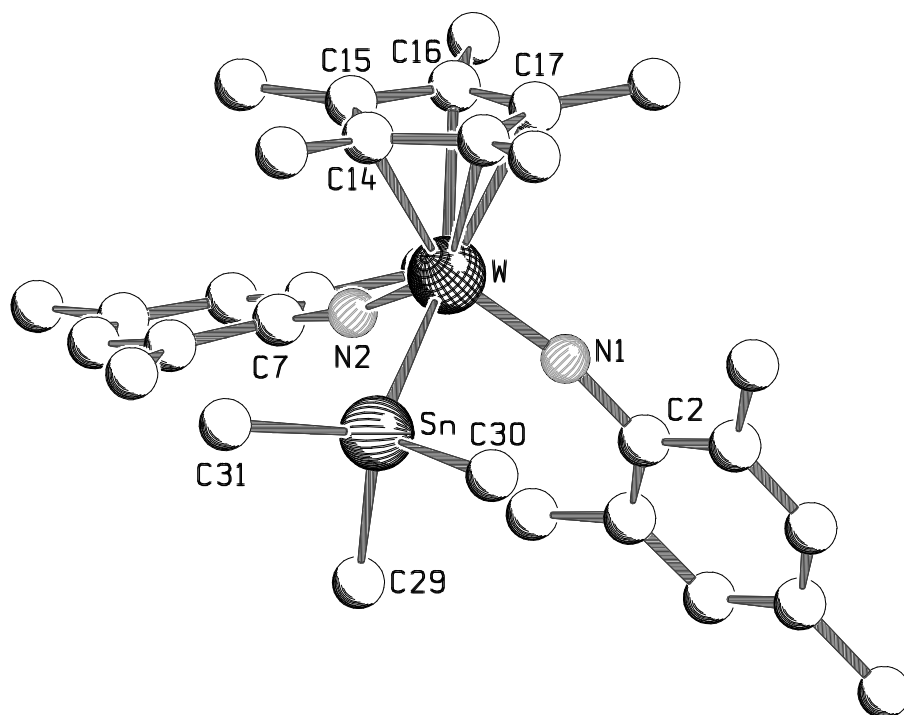
Interessanterweise entsteht Verbindung 7 ebenfalls durch Umsetzung der lithiierten Spezies 1 mit dem Diazomethanderivat $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$. Die lithiierte d^2 -Halbsandwichverbindung neigt nicht dazu, eine weitere π -Bindung einzugehen. Es kommt weder zur Bildung einer σ, π -end-on koordinierten Diazomethanspezies A noch einer Carbenverbindung B.



Überlegungen zum Reaktionsmechanismus legen Radikalzwischenstufen nahe, da Sn-C-Bindungen leicht homolytisch gespalten werden können.^[57]

4.2.2.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMe}_3)_2\text{SnMe}_3]$ **7** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten Lösung von **7** in Hexan können bei -30°C innerhalb einer Woche Einkristalle erhalten werden, von denen eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden konnte. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.: 11) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.



SCHAKAL

Abbildung 7: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMe}_3)_2\text{SnMe}_3]$ **7**.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **7**.

| | | | |
|-----------|----------|----------|----------|
| W-N(1) | 178.9(4) | Sn-C(29) | 215.4(6) |
| W-N(2) | 178.2(5) | Sn-C(30) | 215.9(7) |
| W-Sn | 277.0(1) | Sn-C(31) | 216.7(6) |
| N(1)-C(2) | 141.0(7) | | |
| N(2)-C(7) | 138.0(7) | | |

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ -Einheit von **7**.

| | | | |
|---------|----------|-------------|----------|
| W-C(13) | 244.9(6) | C(13)-C(14) | 144.1(9) |
| W-C(14) | 245.4(6) | C(14)-C(15) | 141.3(9) |
| W-C(15) | 244.2(5) | C(15)-C(16) | 140.6(8) |
| W-C(16) | 235.8(6) | C(16)-C(17) | 142.2(9) |
| W-C(17) | 239.5(6) | C(17)-C(13) | 139.4(9) |

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **7**.

| | | | |
|-------------|-----------|----------------|------------|
| N(1)-W-Sn | 83.47(15) | C(29)-Sn-W | 107.59(19) |
| N(2)-W-Sn | 94.06(15) | C(30)-Sn-W | 115.0(2) |
| N(1)-W-N(2) | 109.7(2) | C(31)-Sn-W | 124.0(2) |
| W-N(1)-C(2) | 168.1(4) | C(29)-Sn-C(30) | 103.3(3) |
| W-N(2)-C(7) | 168.3(4) | C(30)-Sn-C(31) | 102.1(3) |
| | | C(31)-Sn-C(29) | 102.5(3) |

Das Wolframatom befindet sich im Zentrum eines verzerrten Pseudotetraeders, dessen Ecken von den beiden Stickstoffatomen der Mesitylimidoliganden, dem Zinnatom sowie dem Zentroid einer $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ -Einheit besetzt sind.

Die Bindungswinkel und Bindungslängen der Imidoeinheit (C(2)-N(1)-W 168.1(4)° und C(7)-N(2)-W 168.3(4)°; W-N(1) 178.9(4) pm und W-N(2) 178.2(5) pm) legen einen Dreifachbindungscharakter des Liganden^[10] nahe und sind mit denen von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMe}_5)_2\text{Cl}]$ und verwandter Verbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{NMe}_5)_2\text{R}]$ (R = Organyl, Komplexfragment)^[46,58] vergleichbar. Experimentelle Befunde und theoretische Betrachtungen wägen jedoch die starre Relation von Bindungswinkel zu vorhandener Bindungsordnung kritisch ab.^[59]

Der in **7** vorliegende W-Sn-Bindungsabstand von 277.0(1) pm kann einer anderen stannylsubstituierten Imidoverbindung, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SnPh}_3]$, mit 274.6(2) pm gegenübergestellt werden.^[58] Der geringfügig längere Bindungsabstand kann durch den höheren sterischen Anspruch des stärker σ, π -basischen Cp*-Liganden im Vergleich zum Cp-Substituenten begründet werden. Weitere Beispiele aus der Carbonyl- und Metallocen-Komplexchemie sind in der folgenden Tabelle 10 aufgelistet. Die in allen Fällen längere W-Sn-Bindung ist auf die unterschiedliche Elektronenkonfiguration am Wolframzentrum zurückzuführen.

Tabelle 10: Beispiele für $[\text{SnR}_3]$ -substituierte Übergangsmetall-Komplexe.

| Komplexe | W-Sn [pm] |
|--|---|
| $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{SnMe}_3]$ | 277.0(1) |
| $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SnPh}_3]$ ^[58] | 274.6(2) |
| $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(=\text{CHTol})\text{SnPh}_3]$ ^[60] | 283.7(1) |
| $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{PbMe}_3)\text{SnPh}_3]$ ^[61] | 279.13(8) |
| $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})(\text{SnPh}_3)]$ ^[61] | W-Sn _{Ph₃} = 279.4(2) W-Sn _{tBu₂Cl} = 281.1(1) |
| $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{C}(\text{O})\text{Ph}]$ ^[61] | 277.6(1) |
| $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SnMe}_3)][\text{PPN}]$ ^[62] | 281.0(8) |

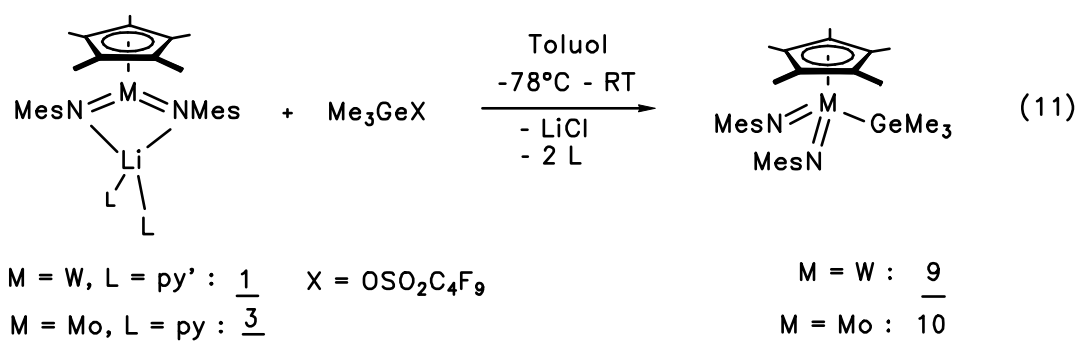
Das Zinnatom ist verzerrt tetraedrisch von den drei Methylgruppen und dem Wolframimidofragment umgeben, was anhand der Bindungswinkel (Tabelle 9) deutlich wird. Aufgrund des größeren Raumanspruchs des Imidowolfram-Fragmentes sind die Winkel C(29)-Sn-C(30), C(29)-Sn-C(31) und C(30)-Sn-C(31) im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel gestaucht, während die Winkel C(29)-W-Sn mit 107.5(9)°, C(30)-W-Sn mit 115.0(2)° und C(31)-W-Sn mit 124.0(2)° aufgeweitet sind.

Der Winkel N(2)-W-N(1) mit 109.7(2)° entspricht fast dem idealen Tetraederwinkel. Die Winkel N(1)-Sn-W mit 83.47(15)° und N(2)-W-Sn mit 94.06(15)° weichen jedoch um ca. 26° und 15° von dieser Koordinationssymmetrie ab. Die Stauchung ist auf den höheren sterischen Anspruch des Cp*- sowie der Imidoliganden zurückzuführen.

Aus den W-C(13) bis W-C(17)-Abständen geht eine Abweichung von der idealen η^5 -Koordination des Liganden hervor, wie sie in vielen Cp*-substituierten Verbindungen angetroffen wird.^[63] Diese Asymmetrie beruht auf dem trans-Einfluß des Imidoliganden.

Da bei den Silylmetallkomplexen lediglich die Wolframverbindung zugänglich war, sich die stanniierten Vertreter jedoch problemlos für M = Mo, W darstellen ließen, lag das Interesse in der Zugänglichkeit der germylsubstituierten Komplexe, um die Reihe der Me₃E-Elektrophile der 4. Gruppe zu vervollständigen.

Bei der Umsetzung von [Cp*W(NMes)₂Li(py')₂] und [Cp*Mo(NMes)₂Li(py)₂] mit Me₃GeOSO₂C₄F₉ ist ein sofortiger Farbumschlag nach Orange (M = W) bzw. Dunkelrot (M = Mo) zu beobachten. Den dabei gebildeten Produkten kann aufgrund von NMR-Daten die in Gleichung 11 wiedergegebene Strukturformel zugeordnet werden.



Weiterhin ist die Bildung der Produkte durch IR- und Massenspektroskopie sowie durch CHN-Analyse dokumentiert. Die Verbindungen **9** und **10** sind sehr gut in gängigen Lösungsmitteln wie Hexan, Toluol oder THF löslich. Der Me₃Ge-substituierte Wolframkomplex ist aus einer Hexanlösung bei -30°C kristallisierbar.

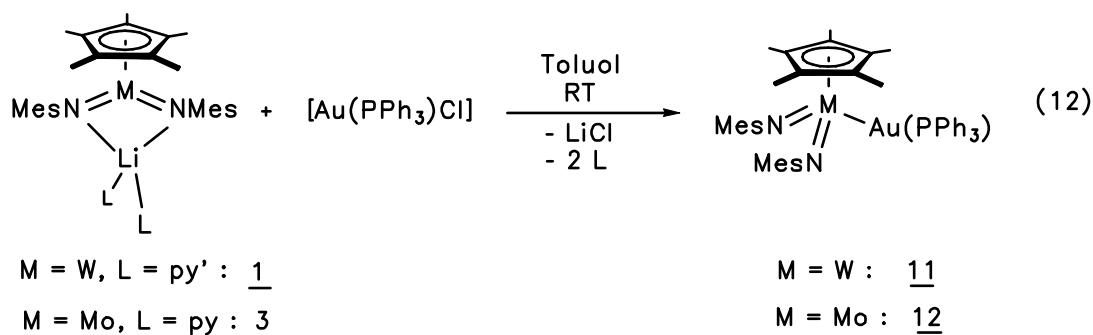
4.3 REAKTION VON IMIDOMETALLATEN MIT ÜBERGANGSMETALL-ELEKTROPHILEN

4.3.1 REAKTIONEN MIT GOLD(I)-ELEKTROPHILEN

Die Darstellung von Komplexen mit einer M-M'-Bindung erfolgte bislang durch die Umsetzung von Lewis-aciden d⁰-Imidometallhalogeniden mit verschiedenen Metallaten.^[58] Dabei war die Zugänglichkeit der entsprechenden Nucleophile beschränkt. Der Wunsch nach

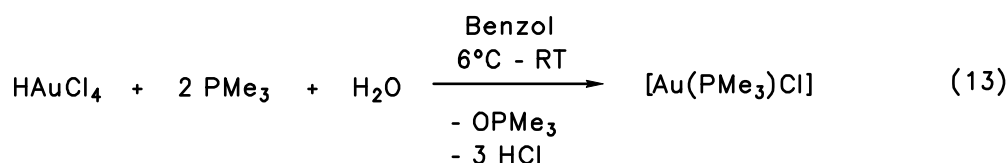
neuen M-M'-Verbindungen war der Anstoß, die Reaktivität der dargestellten Imido-metallate **1** - **4** mit verschiedenen Übergangsmetall-Elektrophilen zu untersuchen. Bei der Wahl der Edukte wurde das Isolobalkonzept^[4] als theoretische Grundlage für die Syntheseplanung genutzt.

Werden $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ **1** und $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_2]$ **3** mit $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ ^[64] bei RT in Toluol umgesetzt, wird eine spontane Farbänderung von Grün nach Orange für die Wolframverbindung bzw. nach Dunkelrot im Fall der Molybdänspezies beobachtet. Die Gold(I)-substituierten Komplexe bilden sich nahezu quantitativ und können aus Hexan ausgefällt werden.



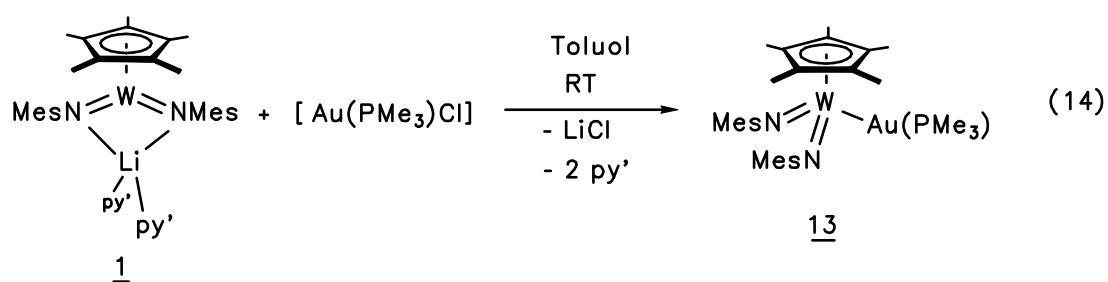
Beide Verbindungen sind durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR- sowie IR-Spektroskopie belegt. Massenspektroskopisch gelang der Nachweis des Molekülions mit dem APCI-Verfahren. Für Verbindung **11** konnte eine CHN-Analyse erhalten werden. Sämtliche NMR- und IR-spektroskopischen Befunde stimmen für **11** und **12** überein, so daß das Vorliegen analoger Verbindungen angenommen wird.

In der Hoffnung, Einkristalle einer Au(PR₃)-substituierten Verbindung zu erhalten, wurde der Rest R am Phosphansubstituenten variiert. Hierzu wurde die Darstellung^[65] von $[\text{Au}(\text{PMe}_3)\text{Cl}]$ und $[\text{Au}(\text{PiPrMe}_2)\text{Cl}]$ sowie deren weitere Umsetzung mit den lithiierten Verbindungen in Betracht gezogen.



Im Falle von $[\text{Au}(\text{P}i\text{PrMe}_2)\text{Cl}]$ konnte das bei der Synthese gebildete Phosphanoxid nicht abgetrennt werden, so daß keine Umsetzung mit diesem Goldelektrophil durchgeführt werden konnte.

Wird $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ **1** mit $[\text{Au}(\text{PMe}_3)\text{Cl}]$ in Toluol bei RT umgesetzt, kann in analoger Weise zu den Komplexen **11** und **12** die Zweikernverbindung $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Au}(\text{PMe}_3)]$ **13** erhalten werden.



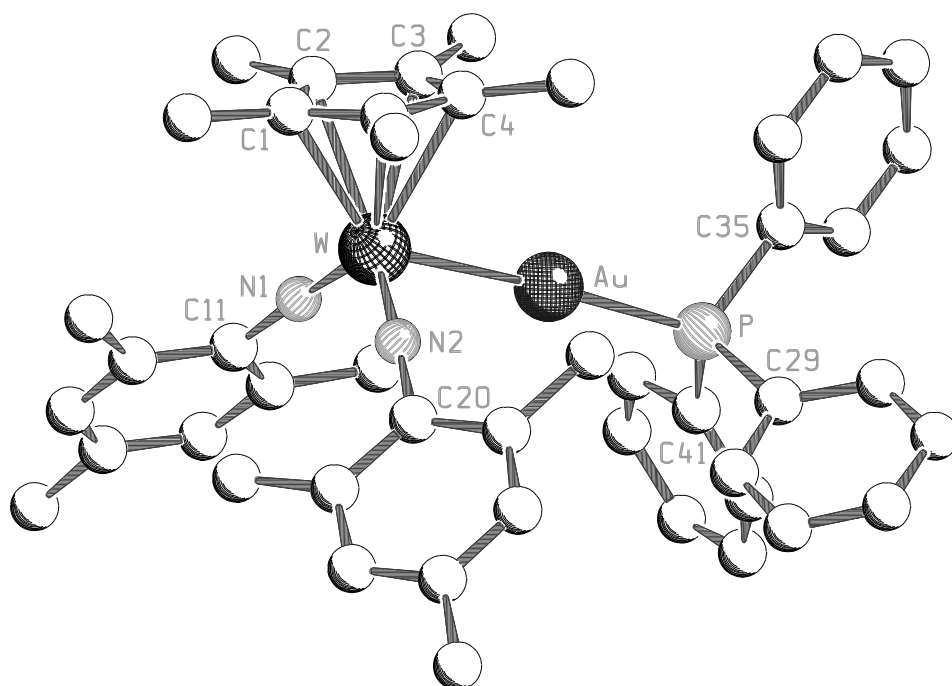
Wie **11** und **12** fällt auch dieser Komplex aus Hexan als orange-gelber Niederschlag aus. Die Verbindung ist durch ^1H -, ^{13}C - sowie ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Weiterhin sprechen massenspektroskopische Befunde sowie die CHN-Analyse für das Vorliegen des pseudotetraedrisch koordinierten Halbsandwichkomplexes **13**.

Für die drei Verbindungen **11**, **12** und **13** wurden verschiedene Kristallisationsversuche aus Benzol, Toluol/Hexan, THF oder Acetonitril durchgeführt. Nur im Fall der Wolfram-Gold-Zweikernverbindung **11** gelang es, röntgenfähige Einkristalle zu erhalten.

4.3.1.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ **11** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten benzolischen Lösung können bei RT innerhalb von drei Monaten Einkristalle erhalten werden, von denen eine Kristallstrukturanalyse angefertigt wurde. **11** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Das Wolframatom befindet sich im Zentrum eines verzerrten Pseudotetraeders, dessen Ecken von den beiden Stickstoffatomen der Mesitylimidoliganden, dem Goldatom sowie dem Zentroid einer $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ -Einheit besetzt sind.



SCHAKAL

Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{AuPPh}_3]$ **11**.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **11**.

| | | | |
|------------|-----------|---------|----------|
| W-N(1) | 176.9(7) | Au-P | 232.3(2) |
| W-N(2) | 176.7(7) | P-C(29) | 180.4(9) |
| W-Au | 264.6(1) | P-C(35) | 182.1(8) |
| N(1)-C(11) | 140.1(10) | P-C(41) | 180.6(9) |
| N(2)-C(20) | 139.1(10) | | |

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ -Einheit von **11**.

| | | | |
|--------|----------|-----------|-----------|
| W-C(1) | 235.1(8) | C(1)-C(2) | 143.5(14) |
| W-C(2) | 243.2(8) | C(2)-C(3) | 141.4(12) |
| W-C(3) | 244.6(8) | C(3)-C(4) | 140.9(14) |
| W-C(4) | 247.9(8) | C(4)-C(5) | 140.8(13) |
| W-C(5) | 241.6(8) | C(5)-C(1) | 143.5(14) |

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **11**.

| | | | |
|--------------|----------|---------------|-----------|
| N(1)-W-Au | 95.7(2) | W-Au-P | 175.35(6) |
| N(2)-W-Au | 91.5(2) | C(29)-P-C(35) | 104.5(4) |
| N(1)-W-N(2) | 110.1(3) | C(35)-P-C(41) | 104.4(3) |
| W-N(1)-C(11) | 172.3(6) | C(41)-P-C(29) | 105.1(4) |
| W-N(2)-C(20) | 176.4(6) | | |

Wie von d⁰-Imidokomplexen der Metalle Wolfram und Molybdän bekannt ist, deuten auch hier die Bindungslängen W-N(1) mit 176.9(7) pm und W-N(2) mit 176.7(7) pm sowie die zugehörigen Bindungswinkel von W-N(1)-C(11) mit 172.3(6)° und W-N(2)-C(20) mit 176.4(6)° auf einen Dreifachbindungsanteil der Wolfram-Imidoeinheiten hin.^[10] Der Wolfram-Gold-Abstand ist mit 264.6(1) pm dem der isolobalen Verbindung [CpW(CO)₃AuPPh₃]^[66] mit 269.8(3) pm ähnlich. Unterschiede ergeben sich aus der Elektronenkonfiguration des d¹-Wolfram-Metallzentrums in **11** im Vergleich zur niedervalenten d⁵-konfigurierten Halbsandwich-Carbonylverbindung.

Die Linearität der Wolfram-Gold-Phosphor-Achse ist mit 175.35(6)° stark ausgeprägt. Der W-Au-P-Winkel ist mit dem entsprechenden Winkel von 173.8(3)° in Komplex [CpW(CO)₃Au(PPh₃)]^[66] durchaus vergleichbar. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch von den drei Phenylgruppen umgeben, was auf den sterischen Anspruch der beiden Mesitylimidoliganden zurückzuführen ist.

In der Literatur gibt es zahlreiche Au(PPh₃)-substituierte Komplexverbindungen des Wolframs, deren W-Au-Bindung jedoch ligandverbrückt (meist CR₂-verbrückt)^[67] ist. Somit können sie nicht zur Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel herangezogen werden.

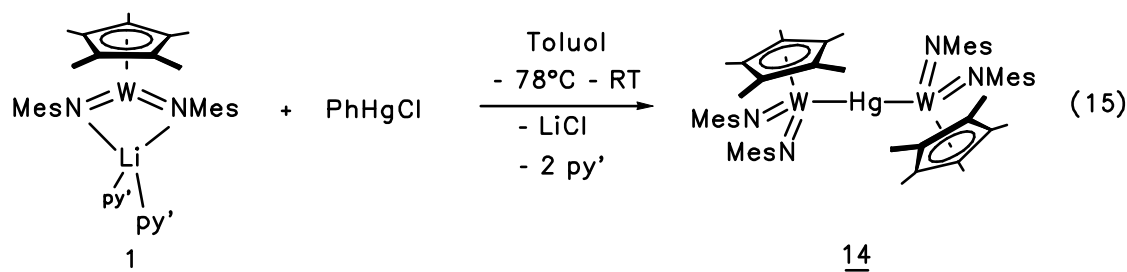
Werden die Reaktionen von **1** und **3** mit dem leichteren Homologen der Gold(I)phosphanaddukte, dem [Cu(PMe₃)Cl], durchgeführt, so sind nur Redoxprozesse zu beobachten. Es scheidet sich an der Schlenkrohrwandung ein Cu⁰-Spiegel ab. Das einzige identifizierte Produkt der Reaktion ist [Cp*W(NMes)₂Cl]. Diese Umsetzung führt die hohe Reduktionskraft der lithierten Verbindungen **1** und **3** erneut vor Augen.

4.3.2 REAKTIONEN MIT QUECKSILBER(II)-ELEKTROPHILEN

Bei der Reduktion von $[\text{Re}(\text{NDip})_3\text{Cl}]$ mit einem Äquivalent Na/Hg wurde von SCHROCK-MITARBEITERN der Komplex $[\{(\text{DipN})_3\text{Re}\}_2\text{Hg}]$ isoliert.^[47] Zur Erklärung der heterotrinnuclearen Verbindung wird vermutet, daß intermediär ein $[\text{Re}(\text{NDip})_3]$ -Radikal entsteht.

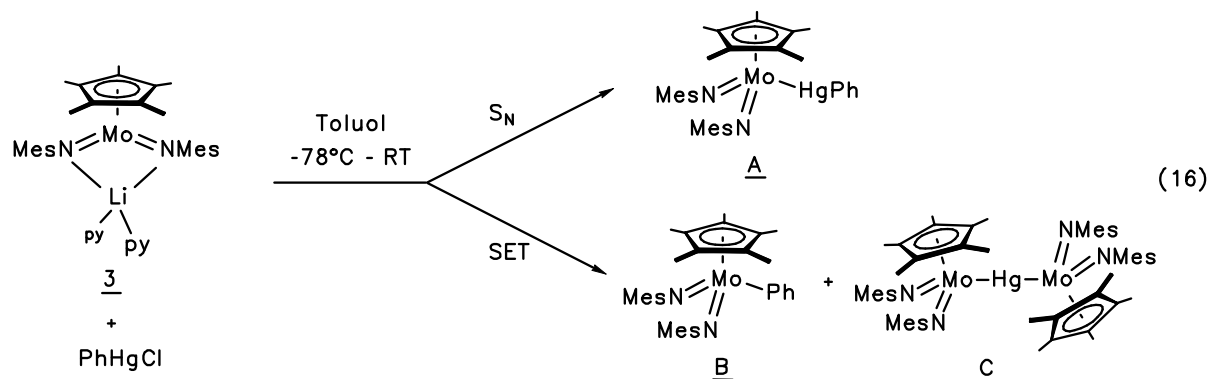
Unser Interesse lag in der Umsetzung der Imidometallate **1** und **3** mit Hg-Elektrophilen, die zur σ -Bindung befähigt sind. Als Edukte wurden PhHgCl und HgCl_2 mit dem Ziel der Darstellung von Heterozwei- und Heterodreikernverbindungen wie $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{HgPh}]$ und $[\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\}_2\text{Hg}]$ eingesetzt.

Wird $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ äquimolar mit PhHgCl in Toluol bei -78°C umgesetzt, läßt sich ein sofortiger Farbumschlag nach Orange beobachten. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sprechen gegen die Bildung der gewünschten dinuclearen Verbindung $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{HgPh}]$, da keine Ph-Signalgruppen detektiert werden können. Statt dessen wird dem aus Pentan ausfallenden, orangefarbenen Niederschlag die Formel $[\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\}_2\text{Hg}]$ **14** zugeschrieben. Selbiges Produkt wird auch bei der Reaktion von **1** mit $\text{PhHgOC}(\text{O})\text{CF}_3$ erhalten.

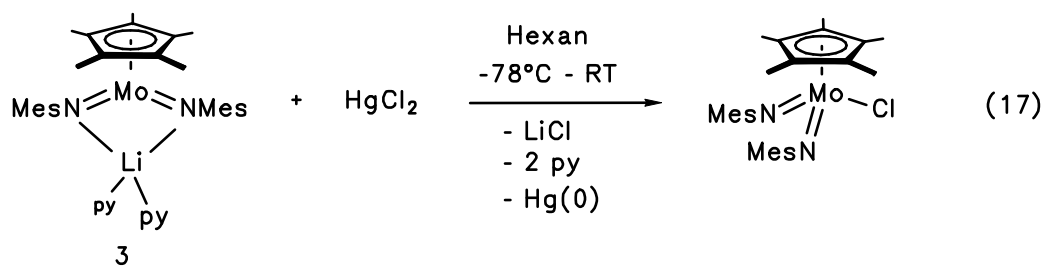


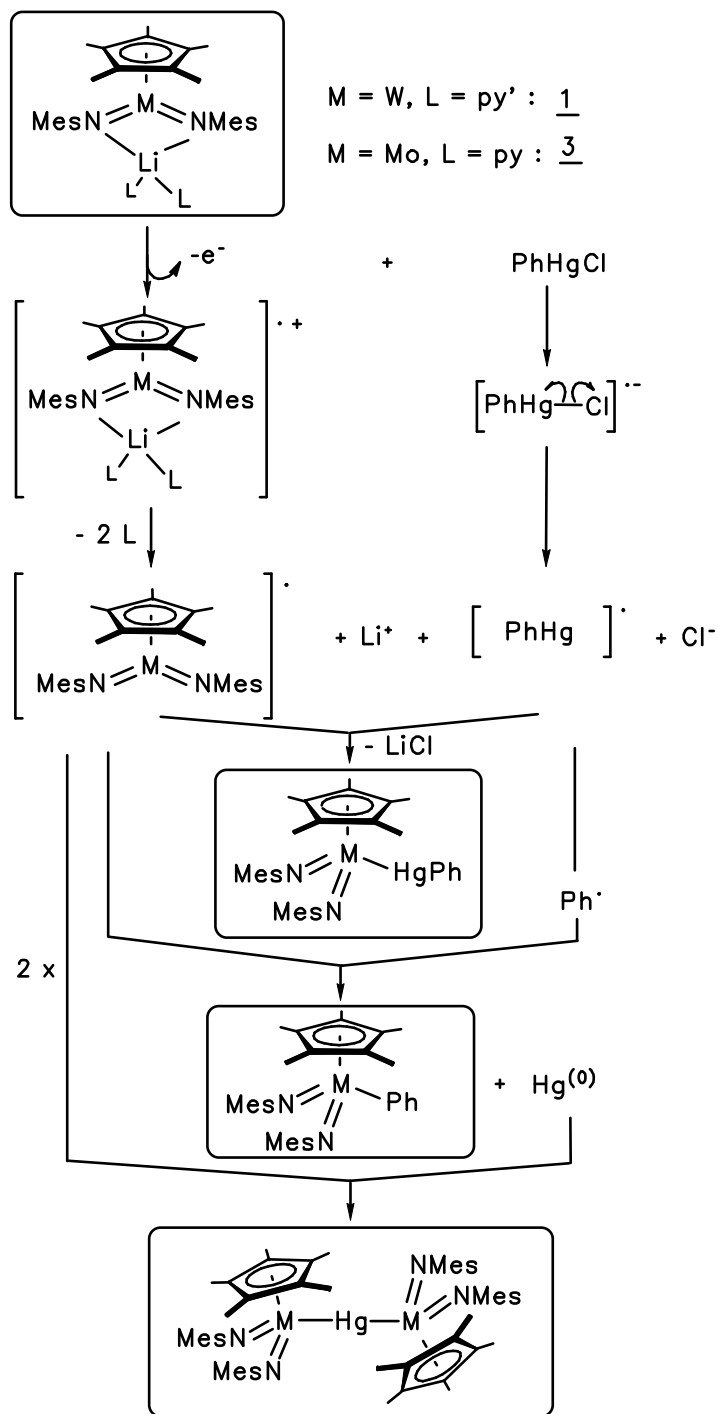
Die Verbindung ist weiterhin durch IR- und Massenspektroskopie sowie durch CHN- und Hg-Analyse dokumentiert und bestätigt. **14** ist in Toluol und Benzol sehr gut löslich, in Pentan und Hexan hingegen nahezu unlöslich. Aufgrund dieses Löslichkeitsverhaltens ist die Abtrennung vom entstandenen Reaktionsgemisch möglich. Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ **3** mit PhHgCl gelang dies nicht. Somit konnte weder der zu **14** analoge Molybdänkomplex noch ein anderes Produkt isoliert werden. Die für die Molybdänspezies formulierten Produkte **A**, **B** und **C** werden durch die Formulierung der beiden konkurrierenden Reaktionspfade, Nucleophile Substitution versus SET-Reaktion, plausibel. Schema 11 zeigt einen Vorschlag zum allgemeinen Mechanismus des SET-Prozesses bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{py}, \text{py}'$) mit

PhHgCl. Die in der folgenden Gleichung aufgeführten Produkte können auf der Grundlage des ^1H -NMR-Spektrums formuliert werden.



Um dennoch die Heterodreikernverbindung $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\}_2\text{Hg}]$ darzustellen, wurde 3 mit HgCl_2 im molaren Verhältnis 2:1 bei -78°C in Hexan umgesetzt. Es wird ein sofortiger Farbumschlag nach Dunkelrot beobachtet. Bei dieser Reaktion bildet sich nahezu quantitativ $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$, und elementares Quecksilber fällt als grauer Niederschlag aus.

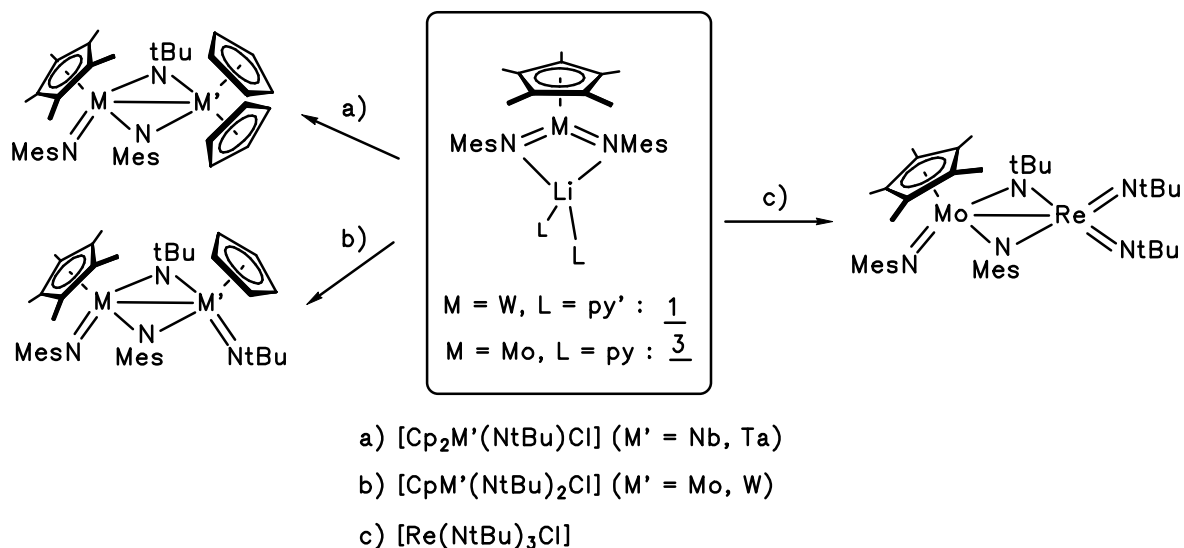




Schema 11: Vorschlag zum Mechanismus der SET-Reaktion von $[Cp^*M(NMes)_2Li(L)_2]$ ($M = Mo, W$; $L = py, py'$) mit $PhHgCl$.

4.3.3 REAKTIONEN MIT IMIDOMETALL-ELEKTROPHILEN

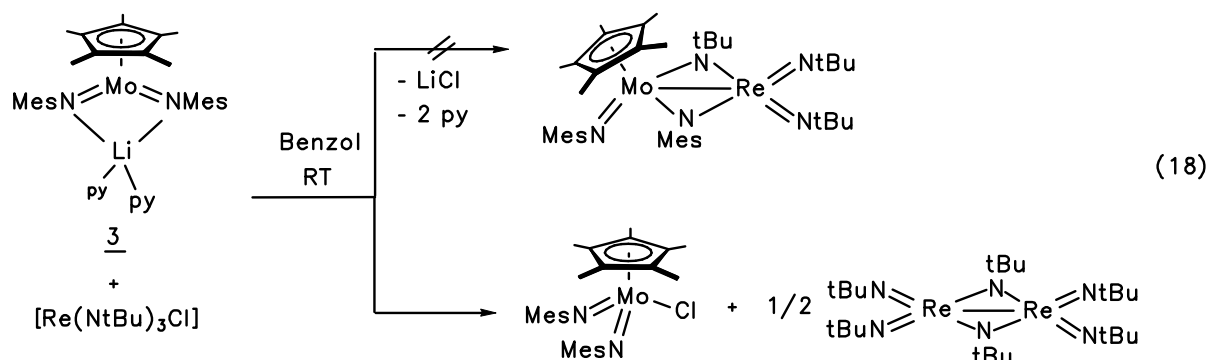
Durch die Synthese von $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{py}, \text{py}'$; $2\text{L} = \text{tmeda}$) konnte erstmals die Darstellung von Heterobi- und Heterotrimetall-Imidokomplexen anvisiert werden.



Schema 12: Denkbare Synthesen für heterodinucleare d^1 - d^1 -Imidometallkomplexe.

Bisher waren nur die d^1 - d^1 -homodinuclearen Verbindungen der Metalle der Gruppen 5, 6 und 7 via Reduktion der Chlorokomplexe $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NR})\text{Cl}]$ und $[\text{CpM}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{NR})_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und $[\text{M}(\text{NR})_3\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$) mit den Imidoresten $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ bekannt.^[44,45,46,50,68,69]

Wird $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\text{Cl}]$ mit **3** in Benzol bei RT oder in Hexan bei -78°C zur Reaktion gebracht, ist eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung zu beobachten.



Beide Verbindungen konnten ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch in dem Reaktionsgemisch identifiziert, jedoch nicht durch fraktionierte Kristallisation bei -30°C aus Hexan voneinander getrennt werden. Die lithiierte Spezies **3** geht keine Nucleophile Substitution am Metallzentrum ein, sondern fungiert als starkes Reduktionsmittel und neigt zur Halogenabstraktion. Da beide Edukte exakt äquimolar miteinander umgesetzt wurden, bleibt die Frage nach anderen Nebenprodukten, die die Elektronenbilanz der Reaktion ausgleichen, offen. Vermutlich werden paramagnetische Verbindungen, die durch NMR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden können, gebildet.

Die Halogen-Substituenten sind Abgangsgruppen, die die Bildung von Radikal-zwischenstufen begünstigen. Deshalb wurde **1** mit dem Imidokomplex $[\text{Re}(\text{NMes})_3\text{OSiMe}_3]$ in Toluol bei -78°C zur Reaktion gebracht. Erneut wurden nur SET-Reaktionsprodukte detektiert. Weiterhin wurde die Bildung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ beobachtet. Dieses Protonierungsprodukt ist nicht auf Restfeuchtigkeit im Lösungsmittel zurückzuführen, sondern wird vermutlich durch H-Radikalabstraktion gebildet.

Die Umsetzungen von **1** mit den Halbsandwich-Imidokomplexen der Metalle der 5. und 6. Gruppe, wie z.B. $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}]$ oder $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$, verliefen ebenfalls ohne Erfolg. Die entstandenen Reaktionsgemische ließen sich nicht durch fraktionierte Kristallisation auftrennen. Die Zuordnung von Produkten anhand des ^1H -NMR-Spektrums ist schwierig und kann nur für $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ eindeutig getroffen werden, so daß über die Bildung weiterer Komplexe keinerlei Aussagen gemacht werden können.

Durch die Neigung der Imidometallate, als starkes Reduktionsmittel anstatt als selektives Nucleophil zu fungieren, wurde die Strategie zur Synthese von heterodinuclearen Imidometall-Komplexen in Frage gestellt.

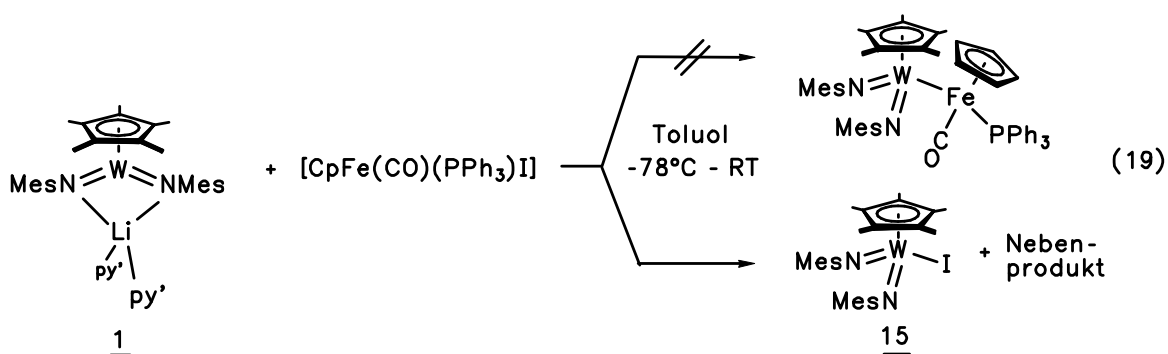
4.3.4 REAKTIONEN MIT CARBONYLMETALL-ELEKTROPHILEN

D. RUNGE untersuchte in ihrer Dissertation die Bindungsfähigkeit von Carbonylfragmenten gegenüber Imidometallfragmenten, die sich zueinander isolobal verhalten (s. Schema 1).^[58]

Es gelang via Alkalisalzeliminierung nicht-ligandverbrückte Heterozwei- und Heterodreikernkomplexe zu synthetisieren. Carbonylmetallate wie $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ oder $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) erwiesen sich als selektive Nucleophile gegenüber den Imidometallsäuren $[\text{Re}(\text{NR})_3]^+$, $[\text{CpM}(\text{NR})_2]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) oder $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{NR})]^+$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$).^[31]

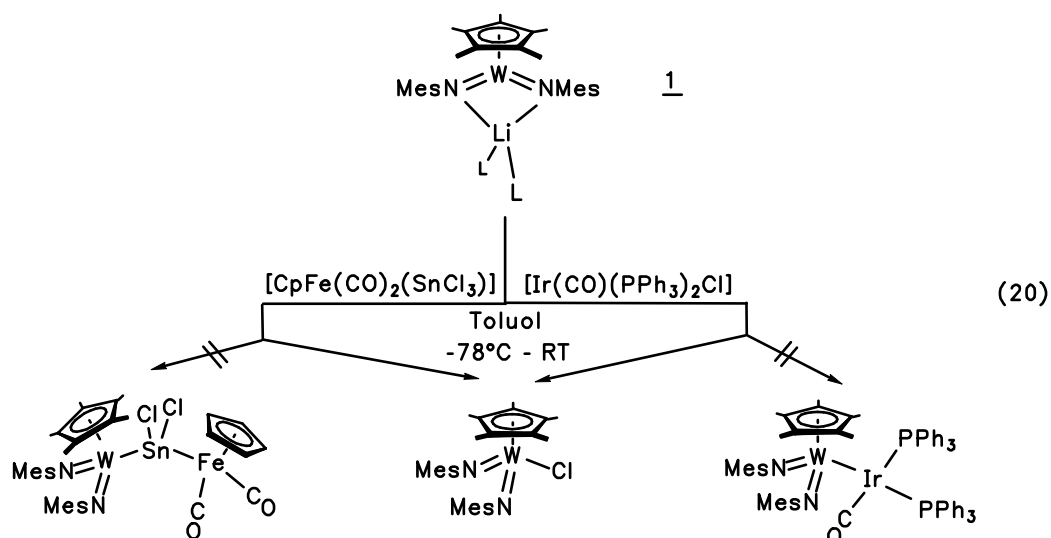
Es galt nun, die Bindungsfähigkeit weiterer Carbonylkomplex-Fragmente mit den Halbsandwich-Imidometall-Fragmenten zu untersuchen. Die gewünschten Zweikernkomplexe sollten durch die Umsetzung von Edukten umgekehrter Reaktivität, d.h. der Reaktion von Carbonylmetallhalogeniden mit Imidometallaten zugänglich sein.

Bei der Umsetzung von **1** mit $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ in Toluol tritt schon bei tiefen Temperaturen eine sofortige Dunkelfärbung ein. Der gewünschte Zweikernkomplex $[\text{Cp}^*(\text{MesN})_2\text{WFeCp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ konnte nicht isoliert werden. Statt dessen war nur die Bildung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{I}]$ **15** zu beobachten. Die Charakterisierung weiterer Nebenprodukte, etwa des plausiblen Carbonylmetallats $\text{Li}[\text{CpFeCO}(\text{PPh}_3)]$, war nicht möglich.



Die Bildung der dunkelroten Iodoverbindung ist durch SET-Prozesse erklärbar. Sie ist ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch belegt. IR- und Massenspektroskopie sowie CHN-Analyse dokumentieren die Darstellung von **15**. Die Verbindung ist sehr gut in Hexan, Toluol oder THF löslich.

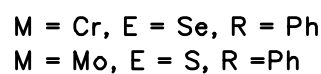
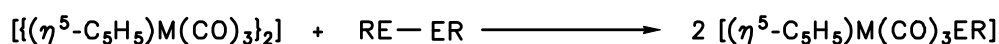
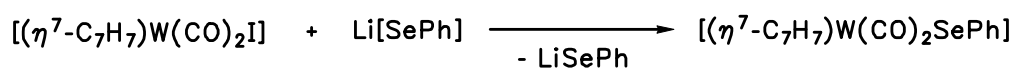
$[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ **1** erwies sich bei Umsetzungen mit chlorosubstituierten Carbonylkomplexen wie $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ (Vaska-Komplex) oder mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SnCl}_3]$ ebenfalls als starkes Reduktionsmittel. Neben der Bildung von paramagnetischen Verbindungen konnte ^1H -NMR-spektroskopisch nur $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ identifiziert werden.



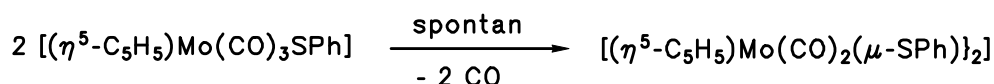
Der denkbare synthetische Zugang zu Heterozwei- und Heterodreikernkomplexen über die Imidometallate in Reaktion mit Carbonylmetall-Elektrophilen ist durch die starke reduktive Wirkung der d^2 -Imidospezies verhindert.

4.4 REAKTIONEN VON IMIDOMETALLATEN MIT DICHALKOGENIDEN RE-ER (E = O, S, Se, Te; R = Organyl)

Aus der Carbonylkomplexchemie sind Chalkogenorganyl-substituierte Verbindungen bekannt, bei denen vor allem die Komplexe mit Organoselenolat-Liganden durch deren Anwendung in der Solarzellentechnologie Interesse gefunden haben.^[70] Sie sind entweder über die Alkalisalzeliminierung der Carbonylchloride mit Lithiumchalkogenaten^[71] oder durch oxidative Addition von Dichalkogeniden des Typs RE-ER (E = S, Se; R = Organyl) an Dimerkomplexen synthetisch zugänglich.^[72]



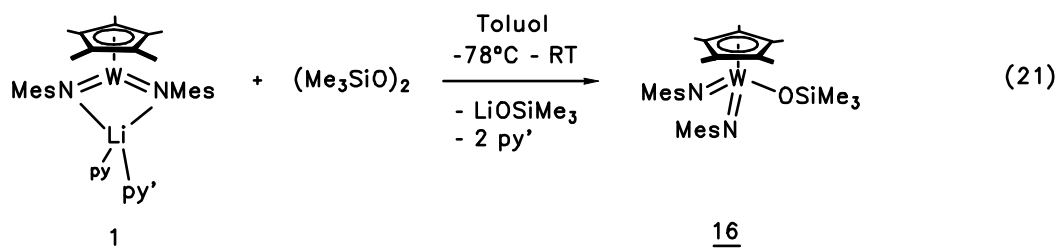
Eine Alternative zur Darstellung von Übergangsmetall-Selenolaten stellt die Insertion von Selen (grau) in die Li-M-Bindung der Carbonylmetallate^[28] wie $\text{Li}[\text{CpM}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Li}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ oder $\text{Li}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ dar. Die anschließende Umsetzung mit Organylelektrophilen RX ($\text{R} = \text{Organyl}$, $\text{X} = \text{Halogenid}$) führt zu den o.g. Produkten.^[73] Bemerkenswert ist die Reaktivität der monomeren Carbonylverbindungen, die leicht unter CO-Abspaltung dimerisieren.^[74]



Derartige Verbindungen mit einem OR-Substituenten ($\text{R} = \text{Organyl}$), die durch die Umsetzung von Metallaten mit Peroxiden gebildet werden, sind in der Literatur nicht beschrieben. Das sich für Umsetzungen in organischen Solventien eignende Trimethylsilylperoxid^[75] ist nur als Oxidationsreagenz beispielsweise in der elektrophilen Hydroxylierung von Aromaten^[76], der Lewis-Säure-katalysierten (z. B. SnCl_4 oder BF_3)^[77] oder Rheniumoxokomplex-katalysierten Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen zu Estern bekannt.^[78] Lithiumorganische Reagenzien lassen sich durch die Behandlung mit Trimethylsilylperoxid und nachfolgender saurer Hydrolyse hydroxylieren.^[79]

Mit dem Wissen über die bereits bekannten Komplexe aus der Carbonylchemie und der Reaktivität der Reagenzien war die Umsetzung der Dichalkogenide mit den Imidometallaten **1** - **4** eine neue Syntheseherausforderung.

Wird $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ mit $(\text{Me}_3\text{SiO})_2$ in Toluol bei -78°C umgesetzt, tritt sofort eine Orangefärbung der Lösung ein. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten sind mit der Bildung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{OSiMe}_3]$ **16** in Übereinstimmung zu bringen.



Weiterhin ist **16** durch IR- und Massenspektroskopie bestätigt. Es ist ebenfalls gelungen, eine Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung anzufertigen. Die orangefarbene Verbindung ist sehr gut in Toluol und Benzol, mäßig in Hexan und Pentan löslich.

4.4.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{OSiMe}_3]$ **16** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten toluolischen Lösung von **16**, die mit 5 ml Pentan überschichtet wird, können bei -30°C innerhalb von 4 Wochen orangerote Einkristalle erhalten werden, die zur Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse herangezogen werden. **16** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2/m (b-Einheitsachse) (Nr.: 31) mit 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Es befinden sich 8 Moleküle in der Elementarzelle.

Es sind die Daten nur von einem Exemplar der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit aufgeführt. Wahrscheinlich war der Kristall durch Verwachsungen in seiner Einheitlichkeit (ausgeprägte Mosaikstruktur) gestört, so daß die Messung nur mit Werten von $R = 9.07$ und $wR_2 = 28.33$ abgeschlossen werden konnte. Die in Tabelle 14, 15 und 16 aufgeführten Bindungslängen und Bindungswinkel sind demzufolge mit großen Standardabweichungen behaftet.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **16**.

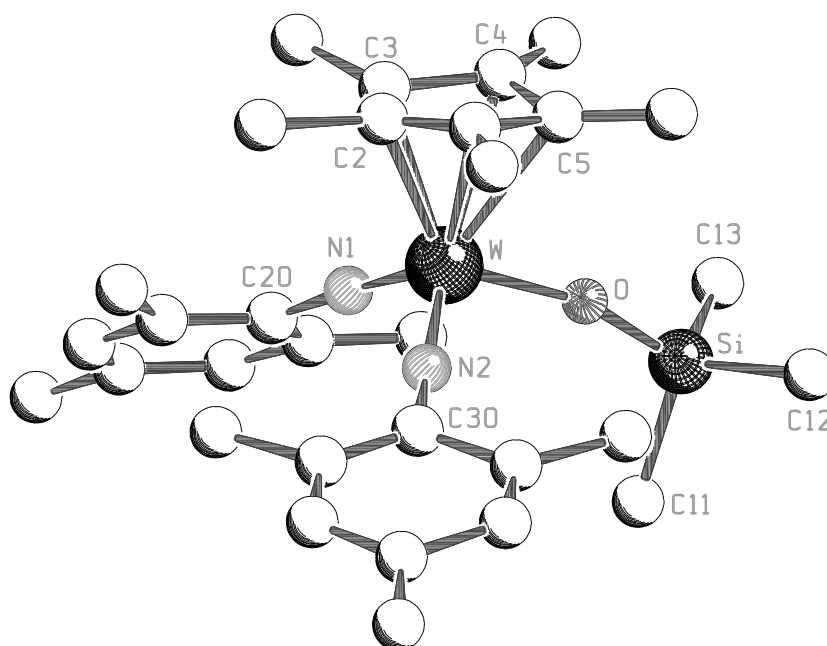
| | | | |
|------------|-----------|----------|-----------|
| W-N(1) | 180(2) | O-Si | 159.4(19) |
| W-N(2) | 180(2) | Si-C(11) | 189(3) |
| N(1)-C(20) | 140(3) | Si-C(12) | 193(3) |
| N(2)-C(30) | 141(3) | Si-C(13) | 188(3) |
| W-O | 196.7(16) | | |

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ -Einheit von **16**.

| | | | |
|--------|--------|-----------|--------|
| W-C(1) | 247(3) | C(1)-C(2) | 130(4) |
| W-C(2) | 231(4) | C(2)-C(3) | 131(5) |
| W-C(3) | 233(2) | C(3)-C(4) | 146(4) |
| W-C(4) | 246(3) | C(4)-C(5) | 149(4) |
| W-C(5) | 246(3) | C(5)-C(1) | 137(4) |

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **16**.

| | | | |
|--------------|-----------|----------------|-----------|
| N(1)-W-O | 104.4(9) | W-O-Si | 163.6(11) |
| N(2)-W-O | 102.9(8) | C(11)-Si-C(12) | 107.4(16) |
| N(1)-W-N(2) | 107.6(9) | C(12)-Si-C(13) | 108.3(17) |
| W-N(1)-C(20) | 176(2) | C(13)-Si-C(11) | 108.8(16) |
| W-N(2)-C(30) | 167.5(17) | | |



SCHAKAL

Abbildung 9: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{OSiMe}_3]$ **16**.

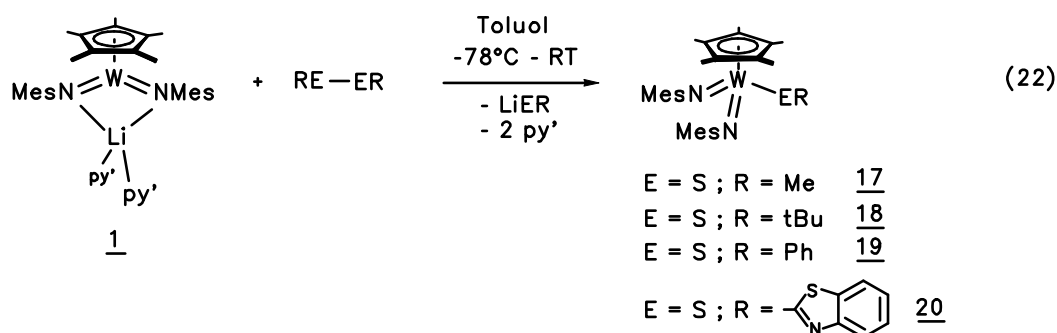
Das Wolframatom ist pseudotetraedrisch von den 2 Mesitylimido-Liganden, der OSiMe₃-Gruppe und dem Zentroid des $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ -Liganden umgeben. Der Cp*-Rest ist in seiner Planarität stark verzerrt, wie aus Tabelle 15 hervorgeht. Auf eine ausführliche Diskussion der Bindungslängen und -winkel mit anderen Kristallstrukturen wird aufgrund der schlechten Qualität der Messung verzichtet. In Tabelle 17 sind jedoch verschiedene d⁰-, d²- und d³-konfigurierte Wolframkomplexe mit OSiMe₃- und OSiR₃-Substituenten aufgeführt, um einen Einblick in die Geometrie solcher ligandsubstituierter Komplexe zu bekommen.

Tabelle 17: Beispiele für OSiMe₃- und OSiR₃-substituierte Wolframkomplexe.

| Komplexe | W-O [pm] | O-Si [pm] | W-O-Si [°] |
|---|---|-------------------------------------|----------------------------------|
| [Cp*W(NMes) ₂ OSiMe ₃] 16 | 196.7(16) | 159.4(19) | 163.6(11) |
| [W(NSiMe ₃)(OSiMe ₃) ₃ Cl(py)] ^[80] | O(1): 188.5(11) O(2): 187.3(11) O(3): 188.3(13) | 162.0(12) 163.2(12) 163.1(13) | 169.9(9) 162.1(8) 146.8(7) |
| [Cp*W(O) ₂ (OSiBz ₃)] ^[81] | 189.4(7) | 163.3(8) | 141.5(5) |
| [W(NtBu){OSi ^{<i>t</i>} Bu ₃ } ₂] ^[82] | O(1): 182.6(16) O(2): 181.4(15) | 164.5 166.5 | 177.8(8) 169.7(10) |
| [W{=N-(2,2,6,6-Me ₄ -pip)} ₂ (OSiMe ₃)Cl ₃] ^[83] | 191.1(6) | 163.5(7) | 153.1(4) |

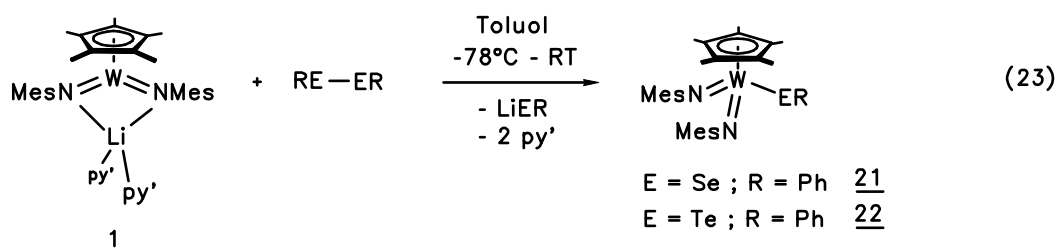
Die Kristallstruktur von Verbindung **16** weist auf die Bildung einer monomeren, tetraedrischen Wolframverbindung hin, deren Komplexgeometrie auf die im folgenden zu diskutierenden Organylchalkogenid-substituierten Komplexe übertragen wird.

Bei Umsetzungen von **1** mit verschiedenen Diorganyldisulfiden RE-ER unterschiedlichen sterischen Anspruchs des Organylrests (E = S; R = Methyl, *tert.*-Butyl, Phenyl, Benzthiazyl) ist ein sofortiger Farbwechsel nach Dunkelrot zu beobachten. Den tiefgefärbten Verbindungen **17-20** werden aufgrund von NMR-, IR- und Massenspektroskopie sowie durch CHN-Analyse folgende Strukturformeln zugeordnet.



Die vier Verbindungen zeichnen sich durch einen starken Ligand-Metall-Charge-Transfer-Effekt sowie durch eine hohe Stabilität außerhalb der Inertatmosphäre aus. Sie sind sehr gut in Toluol und Benzol löslich, in Hexan und Pentan jedoch nur mäßig und fallen als dunkelrote Pulver aus. Verbindung **20** ist aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30°C in Form von violetten Kristallnadeln erhältlich.

Die phenylsubstituierten Bisselenide und Bistelluride gehen vergleichbare Reaktionen mit $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ **1** ein. In Analogie zu Verbindung **19** sind die SePh- und TePh-substituierten Vertreter durch die Reaktion in Toluol bei -78°C erhältlich.



Die dunkelroten Verbindungen **21** und **22** sind durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten, IR- und Massenspektroskopie sowie CHN-Analyse charakterisiert. Sie zeichnen sich durch eine ähnlich hohe Stabilität an der Luft aus und weisen das gleiche Löslichkeitsverhalten wie die Verbindungen **17-20** auf.

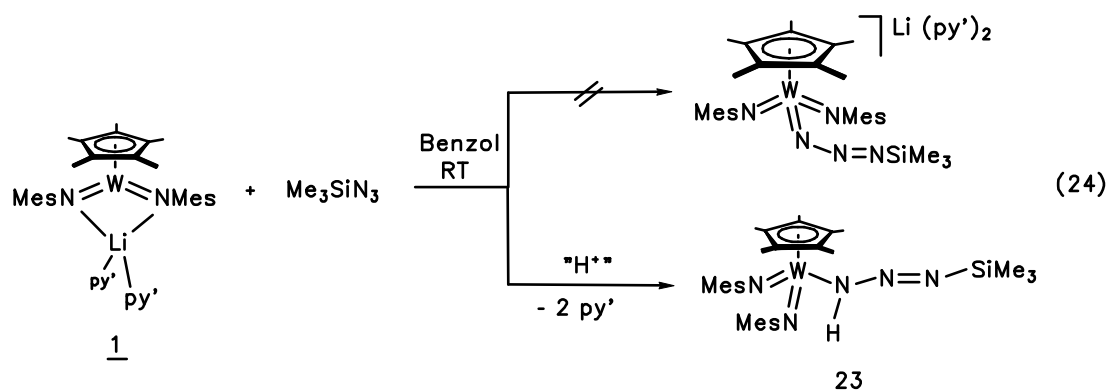
Gegenüber den Dichalkogeniden RE-ER ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) erweist sich die lithiierte Verbindung **1** als selektiv reagierendes Nucleophil, wobei Wolfram-E-Bindungen ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Me}, t\text{Bu}, \text{Ph}, \{\text{C}(\text{S})(\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\}$) neu geknüpft werden. Die Reaktionen wurden nur für das Wolframimidometallat **1** und nicht für die analoge Molybdänverbindung **3** untersucht.

4.5 REAKTIONEN VON IMIDOMETALLATEN MIT AZIDEN

Die Imidometallate **1** und **3** erwiesen sich in den Reaktionen mit den Übergangsmetall-Elektrophilen als starke Reduktionsmittel. Um den Single-Electron-Transfer zu unterbinden, wurde nach reduktionsstabilen Reaktionspartnern gesucht. Der Einsatz von Aziden lag nahe, da sie nicht zur Bildung von Radikalen neigen.

Die Umsetzung von Aziden mit d^2 -Übergangsmetall-Komplexen ist eine etablierte Möglichkeit, Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen unter oxidativer Addition zu knüpfen.^[1,84] Das gewünschte Nitren-Fragment $[\text{NR}]$ bzw. $[\text{NE}]$ ($\text{R} =$ beliebiger organischer Rest; $\text{E} = \text{SiMe}_3, \text{SiPh}_3, \text{SnMe}_3, \text{GeMe}_3$ oder BMes_2) kann durch N_2 -Abspaltung aus einem Triazenidokomplex gebildet werden.^[85] Bisher wurde in der Literatur nur von Umsetzungen mit neutralen d^2 -Metallkomplexen berichtet. Daher war es umso interessanter zu erfahren,

welche Produkte bei den Reaktionen der Imidometallate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{W}$, $\text{L} = \text{py}$ **1**; $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{L} = \text{py}$ **3**) mit heterosubstituierten Aziden gebildet werden. Bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ **1** mit Me_3SiN_3 in Benzol bei RT kann keine N_2 -Abspaltung beobachtet werden, so daß eine Verbindung der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2(\text{N}_3\text{HSiMe}_3)]$ detektiert wird.



Das in Pentan und Hexan vollständig unlösliche orangefarbene Pulver ist durch ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im IR-Spektrum wird eine Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 3435\text{ cm}^{-1}$, die einer N-H-Streckschwingung entspricht, sowie eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2113\text{ cm}^{-1}$, die auf eine Triazenido-Spezies hinweist, detektiert.

Über die Isolierung solcher N_3Ar -substituierter Komplexe wird in einer von R.G. BERGMAN veröffentlichten Arbeit berichtet. Unter oxidativer Addition von N_3Ar ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) an das d^2 -Tantalzentrum $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{PMe}_3)(\text{Me})]$ gelingt es, Aryltriazenido-Komplexe zu isolieren und röntgenkristallographisch zu untersuchen.^[85] Im IR-Spektrum von $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{N}_3\text{Ph})\text{CH}_3]$ wird eine starke Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 1730\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die auf eine N=N-Doppelbindung schließen läßt. Bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-NtBu})\text{IrCp}^*]$ mit PhN_3 wird ebenfalls ein Triazenidokomplex, in dem das α -Stickstoffatom beide Metallzentren verbrückt, erhalten.^[86] Derartige Triazenidokomplexe werden auch von Carbonylverbindungen des Molybdäns^[87] und Osmiums^[88] gebildet. In allen Fällen werden jedoch keine IR-Daten diskutiert. Jüngst berichteten THIEL und Mitarbeiter über die Darstellung von Palladiumkomplexen mit chelatisierenden Organoazidliganden.^[89] Hierbei wird dem terminalen Azidliganden eine Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2147\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Eine Distickstoff-Dreifachbindung würde bei $\tilde{\nu} = 2250\text{ cm}^{-1}$ eine Absorptionsbande hervorrufen.^[90] Die CHN-Analyse von **23** belegt ganz eindeutig, daß N_2 nicht abgespalten und ein Triazenido-Komplex dargestellt wurde.

Das Massenspektrum zeigt den höchsten Peak bei $m/z = 673$, der dem Molpeak von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NHSiMe}_3)]$ entsprechen würde. Doch diese Tatsache ist durch eine mögliche Abspaltung von N_2 zu begründen. Lichtinduziert, d.h. durch Bestrahlen einer toluolischen Lösung von **23** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$, gelingt dies jedoch nicht. Gleiches wird von literaturbekannten Triazenidokomplexen berichtet.^[86,87]

Für Komplex **23** können 3 verschiedene Strukturisomere diskutiert werden, die im folgenden dargestellt sind:

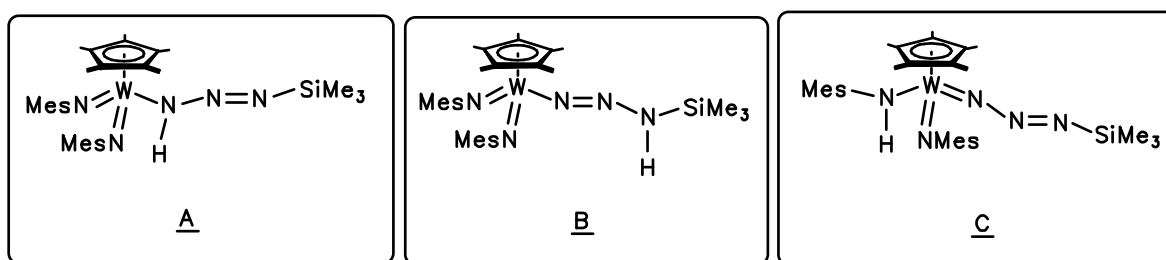


Abbildung 10: Strukturisomere von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2(\text{N}_3\text{SiMe}_3\text{H})]$ **23**.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die Äquivalenz der Mesitylimido-Liganden. Damit ist ein denkbare Stereoisomer **C**, ein Amido-Imido-Triazenidokomplex, ausgeschlossen. Außerdem erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum die Resonanzsignale bei $\delta = 2.19 \text{ ppm}$ für die para-ständigen und bei $\delta = 2.44 \text{ ppm}$ für die ortho-ständigen Methylgruppen der Mesitylimidofunktionen. Sie befinden sich im typischen Bereich von Mesitylimido-Halbsandwichverbindungen.

Die Verbindung zeigt weiterhin eine starke Hochfeldverschiebung der Me_3Si -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 0.17 \text{ ppm}$. Das Resonanzsignal der Protonen der Trimethylsilylgruppe im Komplex $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2]^{[55]}$ erscheint bei $\delta = 0.33 \text{ ppm}$. Das im Vergleich zum letzteren hochfeldverschobene Resonanzsignal weist auf eine sehr elektronenreiche Komplexverbindung hin, wobei der Strukturvorschlag **A** die beste Formulierung darstellt. Dabei wird die Lokalisierung des Protons am γ -ständigen Stickstoffatom des Triazenidoliganden als am α -ständigen als wahrscheinlicher angenommen.

Wie die Protonierung der Verbindung erfolgt, konnte bislang nicht geklärt werden. Es wurden für diese Reaktionen frisch getrocknete und destillierte Lösungsmittel verwendet. Der Versuch, durch elektrophile Reagenzien, wie z.B. MeI oder Me_3SiCl , in situ das plausible anionische Intermediat abzufangen, verliefen ohne Erfolg. In keinem Fall konnten Abfangprodukte wie $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2(\text{N}_3(\text{E})(\text{SiMe}_3))]$ ($\text{E} = \text{Me}, \text{SiMe}_3$) detektiert werden.

Bei Verwendung von Me_3SiCl im Überschuß (1:5) wird die Chloroverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ gebildet (vgl. Abbildung 11). Als Protonenquelle werden eine radikalische H-Abstraktion des Lösungsmittels oder der Reaktanden sowie Feuchtigkeitsspuren im Reaktionsgemisch diskutiert.

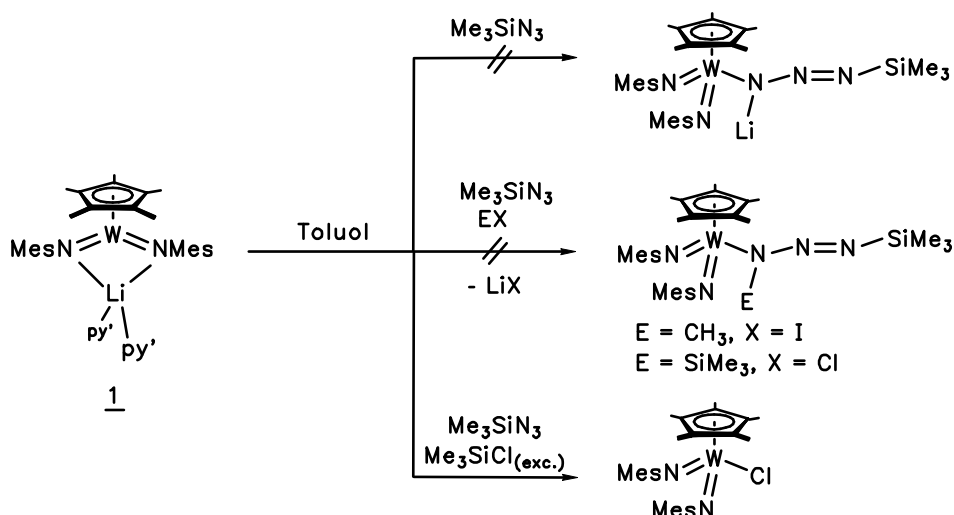
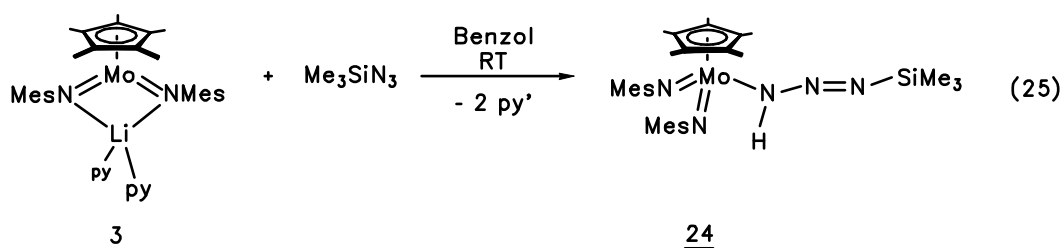


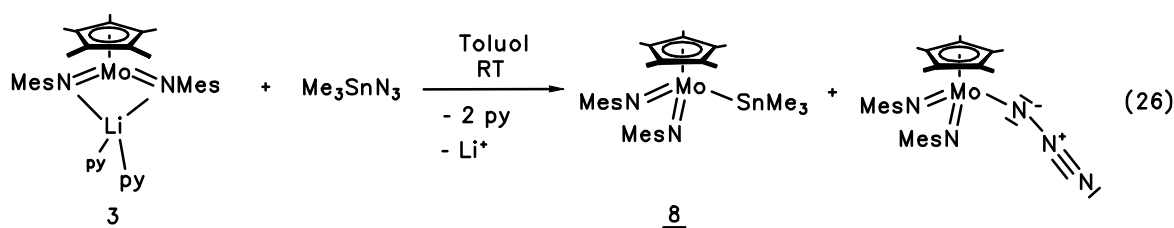
Abbildung 11: Abfangreaktionen bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ mit Me_3SiN_3 .

Wird die entsprechende Reaktion von **3** mit Me_3SiN_3 in Toluol bei RT durchgeführt, so verfärbt sich die hellgrüne Suspension sofort nach Rot. Dabei wird ebenfalls keine lithiierte Spezies erhalten, sondern nur die protonierte Spezies **24**.



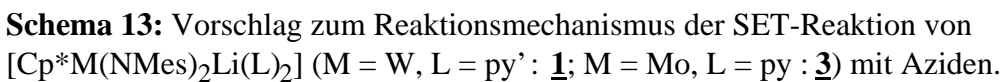
Zur Durchführung dieser Reaktion wurde ebenfalls frisch destilliertes Lösungsmittel verwendet. Somit können nur eventuelle Feuchtigkeitsspuren in Me_3SiN_3 oder eine radikalisch initiierte H-Abstraktion am Toluol als Ursache angenommen werden. Wird hier ebenfalls MeI sofort nach Zugabe von Me_3SiN_3 hinzuge tropft, kann dennoch nur die in Gleichung 25 dargestellte Imido-Triazenido-Verbindung **24** isoliert und nicht das N-

methylierte Abfangprodukt erhalten werden. **24** ist ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch belegt. Im IR-Spektrum sind Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 3405\text{ cm}^{-1}$ für die N-H-Streckschwingung sowie bei $\tilde{\nu} = 2170\text{ cm}^{-1}$ für eine N=N-Streckschwingung sichtbar. In Analogie zu **23** konnte aber ebenfalls per EI-Massenspektroskopie nur $[\text{M}^+-\text{N}_2]$, $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{NHSiMe}_3)]$, als Signal mit dem größten Verhältnis m/z detektiert werden. Die Reaktionen der lithiierten Komplexe **1** und **3** mit stannyl- oder germlysubstituierten Aziden, wie Me_3SnN_3 , Ph_3SnN_3 , Me_3GeN_3 , Ph_3GeN_3 , oder auch mit Ph_3SiN_3 verliefen nur unter Bildung von Reaktionsgemischen mit paramagnetischen Anteilen, die nicht aufgetrennt werden konnten. Bei der vergleichenden Betrachtung der Silyl-, Germyl- und Stannylazide führt nur die Umsetzung der Metallate mit dem reaktionsträgststen Azid Me_3SiN_3 zur selektiven Reaktion. Vor allem die Umsetzungen mit den Stannylaziden legen Radikalzwischenstufen nahe. Dies steht im Einklang mit den von OSBORNE^[91] et al. und K. KORN^[55] dokumentierten Beobachtungen. Bei der Umsetzung von **3** mit Me_3SnN_3 in Toluol werden im ^1H -NMR-Spektrum 2 Hauptprodukte detektiert, wobei ein Set an Resonanzsignalen mit der stannylierten Verbindung **8** übereinstimmen.

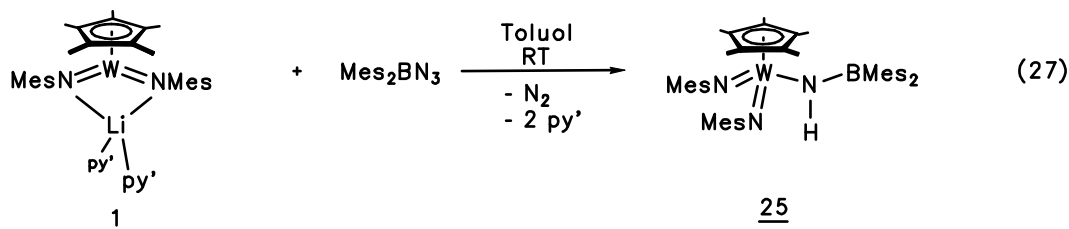


Beide Komponenten konnten durch Kristallisation nicht vollständig voneinander getrennt werden, da Zersetzung des Produktgemisches eintritt. In dem Maße wie sich paramagnetische Verbindungen bilden, verschwinden vor allem die Resonanzsignale der plausiblen Azidospezies $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{N}_3]$.

Diese Beobachtungen stützen die Vorstellung, daß Umsetzungen der Imidometallate mit Aziden über Radikalreaktionen ablaufen. Mechanistische Überlegungen sind im folgenden Schema wiedergegeben:



Wird $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in Toluol bei -78°C mit Mes_2BN_3 zur Reaktion gebracht, tritt ein sofortiger Farbumschlag nach Orange ein. Das Produkt ist relativ gut in Hexan löslich und kann somit von unlöslichen Bestandteilen im Reaktionsgemisch abgetrennt werden.

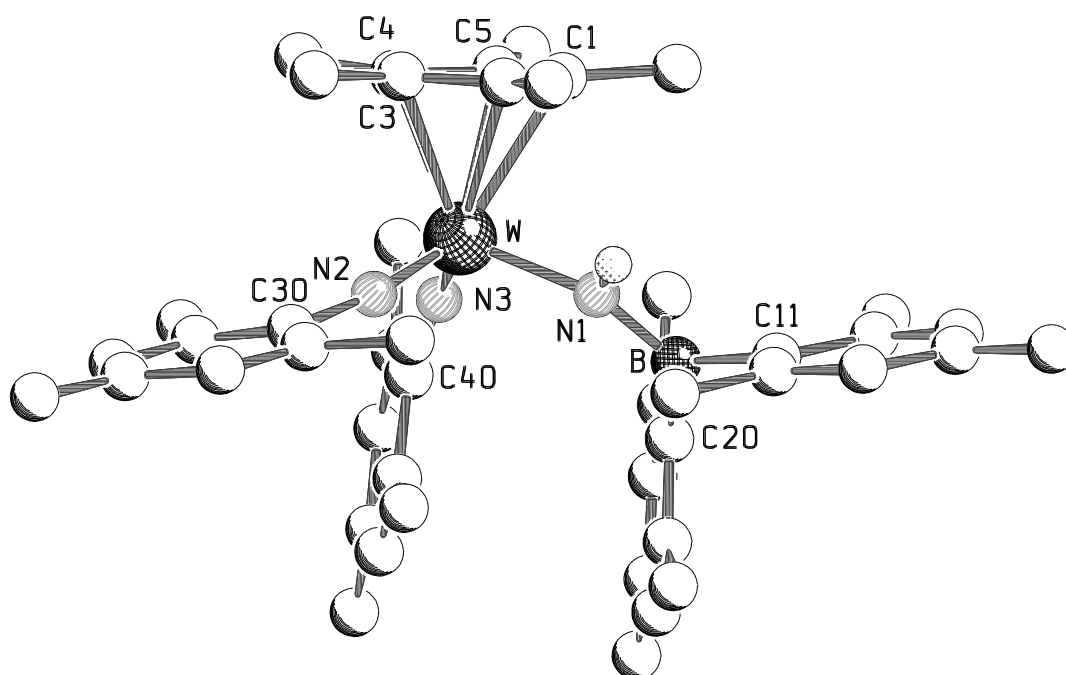


Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten bei 298 K erweist sich durch die 2 Signalgruppen von je zwei Mesitylsubstituenten als schwierig. Das IR-Spektrum weist eine Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 3250 \text{ cm}^{-1}$ auf, die einer N-H-Amidostreckschwingung zugeordnet werden kann. Es konnte aber keinerlei N=N-Streckschwingung beobachtet werden, so daß die Bildung eines N-Borylamido-Komplexes plausibel erschien. Die Bildung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NHBMes}_2)]$ 25 wird weiterhin durch massenspektroskopische Daten untermauert. Zur weiteren Bestätigung der Verbindung konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.

4.5.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NHBMes}_2)]$ 25 IM KRISTALL

Aus einer gesättigten Lösung von 25 in Hexan werden bei -30°C innerhalb von 2 Wochen orangerote Einkristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse verwendet werden. 25 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.

Das Wolframzentrum ist pseudotetraedrisch von seinem Ligandenregime, das aus zwei Mesitylimidogruppen, dem Borylamidosubstituenten sowie dem Zentroid der $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ -Gruppe gebildet wird, umgeben.



SCHAKAL

Abbildung 12: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NHBMes}_2)]$ **25**.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **25**.

| | | | |
|------------|-----------|------------|-----------|
| W-N(1) | 202.1(7) | N(1)-B | 140.7(11) |
| W-N(2) | 176.6(8) | N(1)-H(1a) | 102(9) |
| W-N(3) | 174.6(9) | B-C(11) | 160.3(13) |
| N(2)-C(30) | 140.5(10) | B-C(20) | 159.8(13) |
| N(3)-C(40) | 142.4(11) | | |

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ -Einheit von **25**.

| | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| W-C(1) | 252.0(9) | C(1)-C(2) | 143.2(12) |
| W-C(2) | 250.1(10) | C(2)-C(3) | 139.8(12) |
| W-C(3) | 246.5(9) | C(3)-C(4) | 142.0(12) |
| W-C(4) | 236.9(8) | C(4)-C(5) | 144.3(12) |
| W-C(5) | 246.9(9) | C(5)-C(1) | 138.4(11) |

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **25**.

| | | | |
|--------------|----------|---------------|-----------|
| W-N(1)-B | 145.4(7) | N(1)-B-C(11) | 116.6(10) |
| N(1)-W-N(2) | 104.0(3) | N(1)-B-C(20) | 123.1(9) |
| N(2)-W-N(3) | 106.0(3) | C(11)-B-C(20) | 120.3(8) |
| N(3)-W-N(1) | 102.4(3) | H(1a)-N(1)-B | 117(5) |
| W-N(2)-C(30) | 169.3(6) | | |
| W-N(3)-C(40) | 159.9(7) | | |

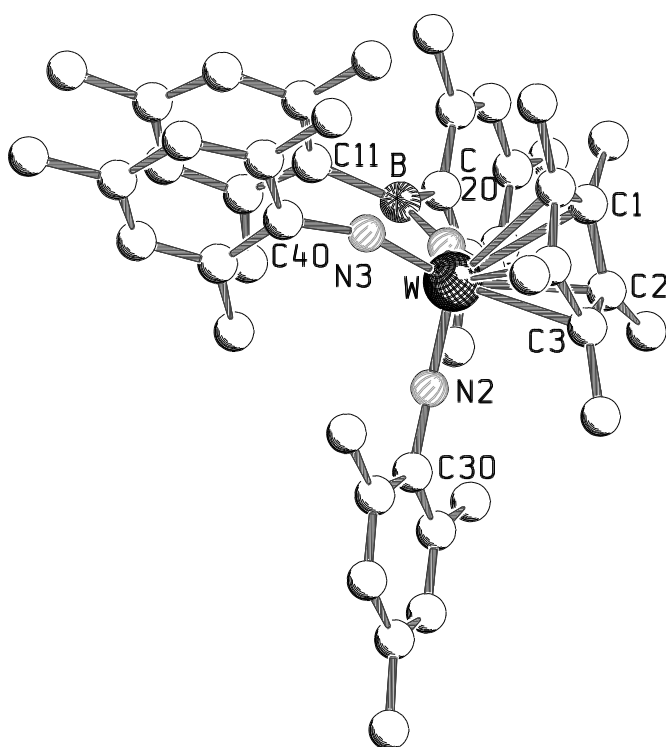


Abbildung 13:
Molekülstruktur von
[Cp*W(NMes)₂(NHBMes₂)]
25.

SCHAKAL

Die Bindungslängen W-N(2) = 176.6(8) pm und W-N(3) = 174.6(9) pm liegen im Bereich für Mesitylimidoliganden mit einer Bindungsordnung von 2.5. Das Stickstoffatom des Borylamidoliganden weist mit 202.8(7) pm eine Bindungslänge auf, die für Wolfram-Amidokomplexe typisch ist.^[92,93,94]

Der B-N(1)-Abstand ist mit 140.5(11) pm durchaus vergleichbar mit Komplexen wie [W(NMes)₂(NBMes₂)(PMe₃)₂]^[55] oder [W(NBMes₂)₂Cl₂(PMe₃)₂].^[95] [W(NMes)₂(NBMes₂)(PMe₃)₂] weist einen N-B-Abstand von 139.0(10) pm, [W(NBMes₂)₂Cl₂(PMe₃)₂] N-B-Abstände von 143.3(8) und 143.5(7) pm auf. In beiden Fällen ist der NBMes₂-Rest als Imidoligand am Wolfram koordiniert. Das Borzentrum ist

stets ein starker Akzeptor, so daß die π -Bindungen des Stickstoffatoms zum Bor in den drei Komplexen ähnlich stark ausgeprägt sind.

Die π -Rückbindung des Stickstoffatoms zum Bor wird ganz eindeutig durch die Koordination um das Boratom bestätigt. Nahezu ideal trigonal planar ordnen sich N(1), C(11) und C(20) um das Borzentrum an. Die Winkel von C(11)-B-C(20), N(1)-B-C(11) und N(1)-B-C(20) mit $120.3(8)^\circ$, $116.6(10)^\circ$ und $123.1(9)^\circ$ ergeben in summa 360° und bestärken somit die Argumentation, daß das leere p_z -Orbital am Bor mit dem besetzten p_z -Orbital des Amidostickstoffs wechselwirkt.

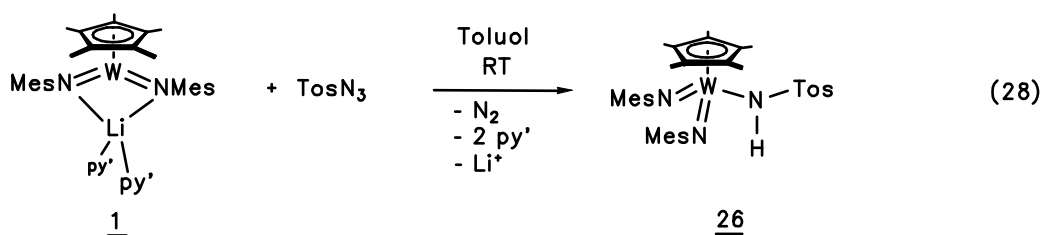
Die Bindungswinkel $W-N(2)-C(30) = 169.3(6)^\circ$ und $W-N(3)-C(40) = 159.9(7)^\circ$ weichen zwar markant von einer linearen $C_{ipso}-N-W$ -Achse ab, die in den Komplexen **7**, **11** oder **16** ausgeprägt ist, dennoch gibt es aufgrund der geringen Energiebarriere bei der Winkeländerung der $[W-N-R]$ -Achse keinen Anlaß, beide Imidosubstituenten in ihrer Funktion als 4-Elektronen oder 6-Elektronen-Donorligand zu unterscheiden.^[96] Extended-Hückel-MO-Berechnungen zeigen, daß die Gesamtenergie der Komplexverbindung bei einer Winkeländerung der Imidometallachse von 180° - 150° kaum variiert. Es gibt keine elektronisch begründete, signifikante Barriere, so daß Abweichungen von der Linearität auf Kristallpackungseffekte und sterische Wechselwirkungen zurückzuführen sind.

Die Kristallstrukturanalyse belegt, daß Komplex **25** stark π -gesättigt ist. Der Bindungswinkel $W-N(1)-B = 145.7(9)^\circ$ ist im Vergleich zu Bindungswinkeln anderer Amido-Liganden, die Organylreste tragen (siehe Tabelle 24, S. 64), weniger stark abgewinkelt, gegenüber Silylamidoliganden hingegen verringert.^[97,98]

Der Cp^* -Ligand besitzt unterschiedliche Wolfram-Kohlenstoff- sowie verschiedene Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände, die auf den stärkeren trans-Einfluß des Imidoliganden im Vergleich zum N-Borylamidoliganden zurückzuführen sind.

Da nur die unreaktivsten Elementazide mit den d^2 -Imidometallaten des Molybdäns und Wolframs selektiv umgesetzt werden konnten, sollte die Reaktivität von **1** und **3** gegenüber elektronenarmen, organylsubstituierten Aziden untersucht werden.

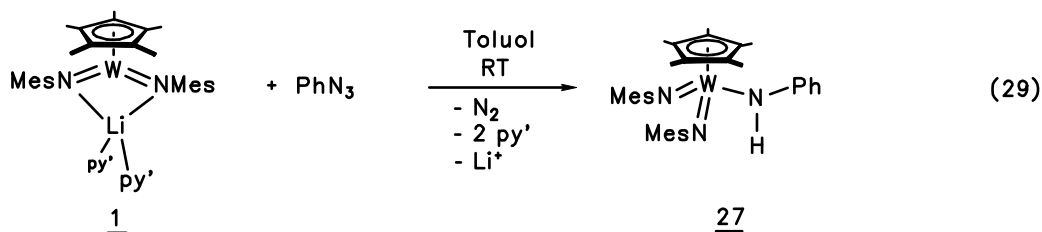
Wird **1** mit $TosN_3$ in Toluol zur Reaktion gebracht, verfärbt sich die Lösung sofort von Grün nach Rot. Anhand von 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten wird dem Feststoff die Zusammensetzung $[Cp^*W(NMes)_2(NHTos)]$ **26** zugeordnet. Aufgrund äquivalenter MesN-Signale können tautomere Formen von **26** als nennenswerter Bestandteil ausgeschlossen werden.



[Cp*W(NMes)₂(NHTos)] ist sehr gut in Toluol, Benzol oder Hexan löslich. Aus einer gesättigten Hexanlösung kann **26** auch in Form von roten Kristallen isoliert werden kann. Die in Gleichung 28 wiedergegebene Strukturformel stützt sich des weiteren auf IR-spektroskopische Befunde. Im Spektrum wird eine Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 3264 \text{ cm}^{-1}$, die im Bereich von N-H-Streckschwingungen liegt, jedoch keine N=N-Schwingungsbande beobachtet. Das EI-Massenspektrum und die CHN-Analyse vervollständigen die Charakterisierung von **26**.

Die Tosylgruppe sollte als elektronenziehender Rest das Proton an der Amidofunktion derart acidifizieren, so daß eine H⁺-Abstraktion erleichtert wird. Zudem sollte die negative Ladung am Stickstoffatom hinreichend stabilisiert sein. Derartige Deprotonierungsreaktionen sind bei Amidokomplexen häufig anzutreffen^[44,99] und stellen gleichzeitig eine Syntheseroute zur Darstellung von homoleptischen Imidometallkomplexen des Molybdäns und Wolframs dar.^[43,44]

Um die Deprotonierung zu testen, wurde Komplex **26** mit LDA in THF bei -78°C umgesetzt. Dabei kann nur eine Verfärbung nach Braun und vollständige Zersetzung unter Bildung paramagnetischer Verbindungen beobachtet werden. Die Verwendung von *n*BuLi als anderes Deprotonierungsreagenz ändert nichts an dem beschriebenen Reaktionsverlauf. Die Reaktion mit einem elektronenreicheren Azid, PhN₃, führt ebenfalls zur Darstellung eines Halbsandwich-Imido-Amido-Komplexes [Cp*W(NMes)₂(NHPh)] **27**.



Verbindung **27** ist ebenfalls durch die Reaktion von [Cp*W(NMes)₂Li(py')₂] mit Ph₄AsN₃ zugänglich. Vermutlich wird AsPh₃ in einer Radikalreaktion abgespalten. Die Triebkraft für einen derartigen Reaktionsverlauf könnte in der Ausbildung der stabileren Oxidationsstufe

+3 am Arsen liegen. Die Verbindung weicht somit dem hohen sterischen Anspruch aus, der ebenfalls neben elektronischen Gründen als Ursache angenommen werden kann. Komplex **27** wurde durch NMR-, IR- und Massenspektroskopie eindeutig nachgewiesen. Im Löslichkeitsverhalten unterscheidet sich **27** nicht von der tosylamidosubstituierten Verbindung **26**. Eine weitere Bestätigung der Verbindung erfolgte durch eine Kristallstrukturanalyse.

4.5.2 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NHPh})]$ **27** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten toluolischen Lösung von **27**, die mit 5 ml Hexan überschichtet wird, können bei -30°C innerhalb von 2 Wochen orangefarbene Einkristalle erhalten werden, die für die Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse verwendet werden. **27** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc (Nr.: 9) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.

Das Wolframatom befindet sich im Zentrum eines Pseudotetraeders, dessen Ecken von dem Zentroid des $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ -Liganden, den zwei Imidoliganden und der Phenylamidogruppe besetzt sind.

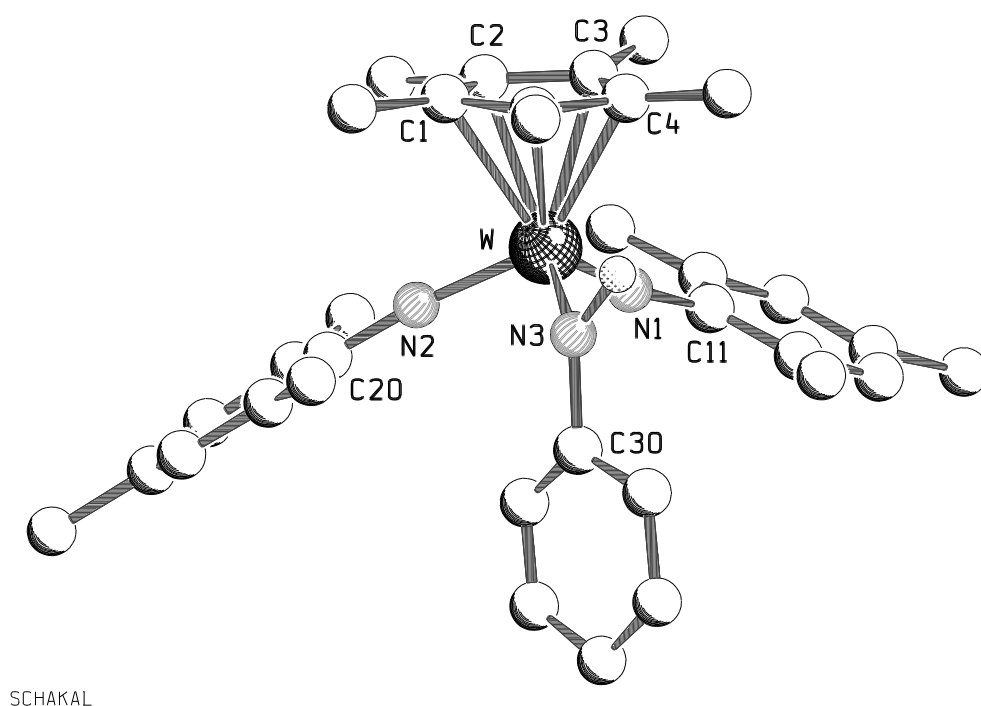


Abbildung 14: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NHPh})]$ **27**.

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **27**.

| | | | |
|--------|-----------|------------|-----------|
| W-N(1) | 163.4(11) | N(1)-C(11) | 138.6(17) |
| W-N(2) | 189.8(11) | N(2)-C(20) | 139.9(17) |
| W-N(3) | 222.9(12) | N(3)-C(30) | 155(2) |

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ -Einheit von **27**.

| | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| W-C(1) | 237.6(14) | C(1)-C(2) | 141.3(19) |
| W-C(2) | 238.0(14) | C(2)-C(3) | 140(2) |
| W-C(3) | 252.1(15) | C(3)-C(4) | 145(2) |
| W-C(4) | 250.8(15) | C(4)-C(5) | 145(2) |
| W-C(5) | 241.2(15) | C(5)-C(1) | 144(2) |

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **27**.

| | | | |
|-------------|----------|--------------|-----------|
| N(1)-W-N(2) | 111.4(6) | W-N(1)-C(11) | 170.0(10) |
| N(2)-W-N(3) | 93.6(5) | W-N(2)-C(20) | 173.1(11) |
| N(3)-W-N(1) | 103.5(5) | W-N(3)-C(30) | 116.9(12) |

Auffällig sind die Abstände W-N(1) und W-N(2), die sich mit 163.4(11) pm und 189.8(11) pm stark voneinander unterscheiden. Der W-N(3)-Abstand ist mit 222.9(12) pm stark verlängert im Vergleich zu den entsprechenden W-N_{Amido}-Bindungslängen literaturbekannter Vertreter, die in Tabelle 24 wiedergegeben sind.

Tabelle 24: Beispiele für Amido-Wolframkomplexe.

| Komplexe | W-N [pm] | N-C [pm] | W-N-C [°] |
|---|-----------|----------|-----------|
| [Cp*W(NMes)₂(NHPH)] 27 | 222.9(12) | 155(2) | 116.9(12) |
| [$\{W(NHPh)(NH_2tBu)(OtBu)_2\}_2$] ^[100] | 198.4(9) | 137.9 | 137.97 |
| | 198.9(8) | 138.1 | 134.97 |
| [W(CO) ₂ (NO)(PMe ₃)(η^2 -Ph ₂ PC ₆ H ₄ NH-2)] ^[101] | 213.1(6) | 139.2 | 127.0 |
| [W ₂ (NHPh) ₂ (η^2 -OCMe ₂ CMe ₂ O) ₄ (μ^2 -OCMe ₂ CMe ₂ O)] ^[102] | 202(2) | 139(3) | 134(2) |

| | | | |
|--|------------------------|----------------------|------------------------|
| $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{NO})(2\text{-NHCH}_2\text{C}_5\text{NH}_4)_2]^{[103]}$ | 196.8(13) 200.1(10) | | 140.6(13) 134.0(10) |
| $[\text{NEt}_4]_2[\text{W}(\text{CO})_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH})]^{[104]}$ | 207.8(5) | 139.2(8) | 118.65 |
| $[\text{NEt}_4]_2[\text{W}(\text{CO})_3(\text{HNC}_6\text{H}_4\text{NH})]^{[104]}$ | 212.5(5) 215.6(5) | 141.8(6) 137.2(6) | 119.2(4) 119.4(4) |

(Werte ohne Standardabweichungen sind in der Literatur nicht aufgeführt und aus der CSD entnommen).

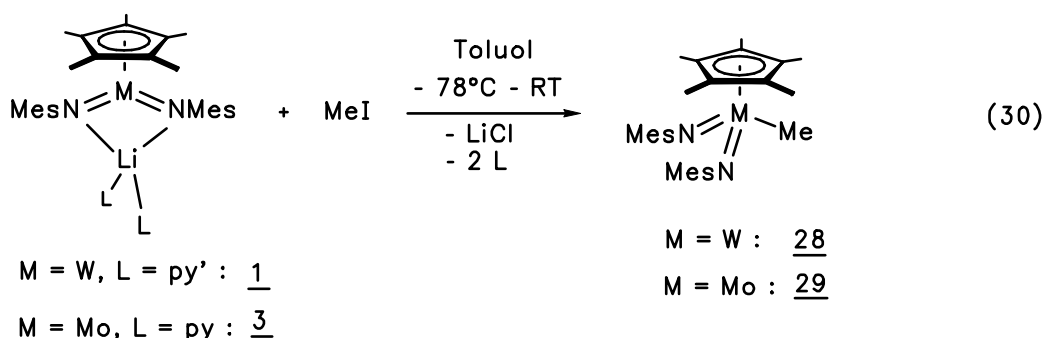
Obwohl die drei Bindungslängen so unterschiedlich sind, wurde bei der Lösung der Kristallstrukturanalyse das H-Atom am Phenyl-substituierten Stickstoff lokalisiert und mit guten Temperaturfaktoren isotrop verfeinert. Diese Tatsache wird auch durch die NMR-Daten unterstützt. Die Resonanzsignale der Mesitylimido-Liganden sind nicht verbreitert, chemisch äquivalent und befinden sich im typischen Bereich für Imidogruppen. Die Bindungswinkel unterstützen die Formulierung des Imidoliganden als 6-Elektronendonator.^[10] Die Achsen W-N(1)-C(11) und W-(N2)-C(20) sind mit Winkeln von 170.0(10)° und 173.1(11)° nahezu linear. Der Amido-Stickstoff N(3) weist in seiner Bindung zum Phenylrest eine starke Abwinkelung mit W-N(3)-C(30) = 116.9(12)° auf. In Komplexen wie $[\text{NEt}_4]_2[\text{W}(\text{CO})_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH})]$ und $[\text{NEt}_4]_2[\text{W}(\text{CO})_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH})]^{[104]}$ in denen eine Metallacyclo-Heteropentan-Struktur vorliegt, werden ähnliche Abwinkelungen festgestellt. Die Verzerrung des Cp*-Restes wird durch den trans-Einfluß des Imidoliganden, der bei den Komplexen **7**, **11**, **16**, **25** und anderen Cp(*)-Wolframkomplexen^[46,58] ebenfalls zu beobachten ist, hervorgerufen.

Azide erwiesen sich gegenüber den Imidometallaten **1** und **3** als Reaktionspartner, die wahrscheinlich über Radikalzwischenstufen zu thermodynamisch stabilen und äußerst reaktionsträgen Halbsandwich-Imido-Amido-Komplexen führen. Dies wird für RN₃ mit R = BMes₂, Ph, Tos beobachtet. Elementazide reagieren ebenfalls nach einem Radikalmechanismus. Für elektronenreichere Azide wie Me₃SnN₃ oder Me₃GeN₃ wird die Bildung von metallierten und azidosubstituierten Halbsandwich-Komplexen beobachtet. Für Umsetzungen von **1** und **3** mit Me₃SiN₃ deuten die analytischen Daten auf die Bildung von Imido-Triazeno-Komplexen hin.

4.6 REAKTIONEN VON IMIDOMETALLATEN MIT KOHLENSTOFF-ELEKTROPHILEN

Im Kenntnisstand (Schema 5 und 6) sind Beispiele für die Carbonyl- und Metallocen-Komplexchemie aufgezeigt, in denen die Metallate mit Kohlenstoff-Elektrophilen RX (R = Alkyl, Aryl; X = Cl, Br, I) selektiv unter M-C-Bindungsknüpfung reagieren.

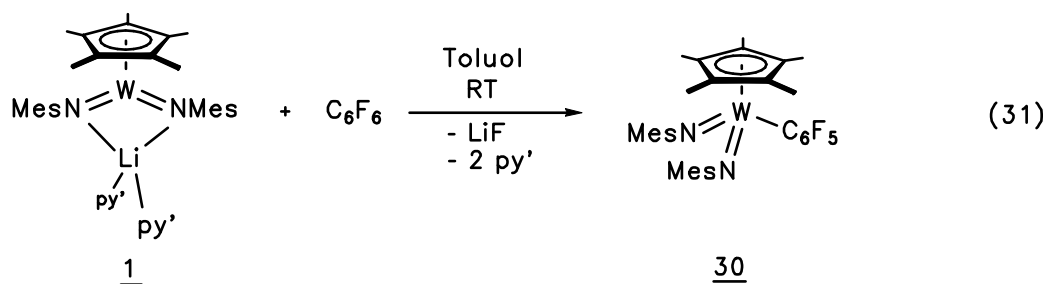
Vor diesem Hintergrund wurden die Imidometallate 1 und 3 mit MeI in Toluol bei -78°C umgesetzt. Die hellgrünen Suspensionen färben sich sofort bei Zugabe des Methylierungsmittels orange bzw. rot.



Die in glatter Reaktion erhältlichen Verbindungen sind durch NMR-, IR- und Massenspektroskopie charakterisiert. Die Komplexe 28 und 29 sind sehr gut in allen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Verbindung 28 konnte auch auf einer alternativen Syntheseroute durch die Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ mit MeLi in Et_2O erhalten werden. Die Darstellung gelingt in gleich hohen Ausbeuten.

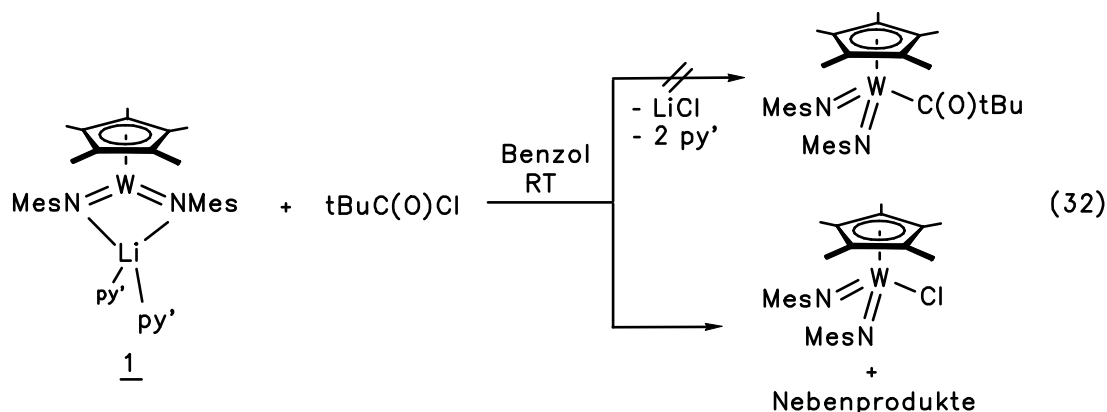
Des weiteren wurde C_6F_6 als Kohlenstoffelektrophil eingesetzt. In der Literatur finden sich kinetische Studien, die sich mit der Bestimmung der Nucleophilie verschiedener Metallate gegenüber C_6F_6 , beeinflusst durch Lösungsmittelleffekte, beschäftigen.^[105]

Vor dem Hintergrund dieser Arbeiten wurde 1 mit C_6F_6 in Toluol bei RT umgesetzt. Hier setzt keine spontane Verfärbung der Reaktionslösung ein. Erst nach 20-stündigem Rühren ist die Reaktion beendet, und es kann das gewünschte Produkt $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{C}_6\text{F}_5]$ 30 isoliert werden.



Neben ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie ist die Verbindung **30** IR- und massenspektroskopisch bestätigt und durch eine CHN-Analyse untermauert. Sie kristallisiert in Form von kleinen Kristallnadeln aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30°C .

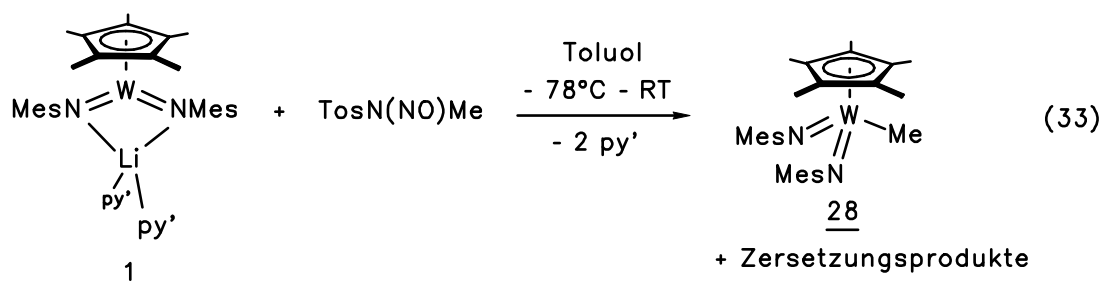
Andere Kohlenstoffelektrophile, so etwa $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)\text{Br}$ ergeben keine glatte Nucleophile Substitution. Versuche, eine Acylierung am Metallzentrum durchzuführen, verliefen unter der Bildung von Produktgemischen. Das soll am Beispiel der Umsetzung von **1** mit Pivalinsäurechlorid in Benzol bei RT verdeutlicht werden. Das gewünschte Acylierungsprodukt $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{CO}t\text{Bu}]$ wird nicht beobachtet, sondern nur die Bildung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ und paramagnetischen Nebenprodukten. Das läßt darauf schließen, daß mit Reaktionspartnern, bei denen Radikale generiert werden können, der SET-Reaktionspfad eingeschlagen wird.



4.7 REAKTIONEN VON IMIDOMETALLATEN MIT WEITEREN ELEKTROPHILEN

Die Nitrosylgruppe ist aus koordinationschemischer Sicht vielseitig, denn der Ligand kann als 1 Elektronendonator abgewinkelt oder als 3 Elektronendonator mit linearer Struktur zum Metall fungieren.^[56a] Das bekannte Nitrosylierungsreagenz $\text{TosN}(\text{NO})(\text{CH}_3)$ wird in metallorganischen Reaktionen als NO^+ -Überträger eingesetzt.^[106]

Die Umsetzung von **1** mit dem NO^+ freisetzenden Reagenz könnte eventuell zu einem neutralen Nitrosyl-Halbsandwich-Imidokomplex, $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{NO}]$, führen. Werden die Edukte bei -78°C in Toluol miteinander umgesetzt, so kann eine spontane Farbänderung nach Orange beobachtet werden. Es entsteht ein Produktgemisch, aus dem $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{CH}_3]$ **28** auskristallisiert werden konnte. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Gemisches zeigt, daß keine weitere Mesitylimido-Komplexverbindung gebildet worden ist.



Die Umsetzung von **1** und MeI führt zur gleichen Verbindung. Es werden identische ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten. Somit konnte dem Reaktionsprodukt die o.g. Zusammensetzung zugeordnet werden. Des weiteren stimmen die IR- und massenspektroskopische Befunde mit denen des Produktes aus der Methylierung mit MeI überein. Zum Mechanismus der erstaunlichen Reaktion können keine Aussagen gemacht werden. Es wurden keine weiteren Signale ^1H -NMR-spektroskopisch detektiert, so daß nur flüchtige und paramagnetische Nebenprodukte entstanden sein können.

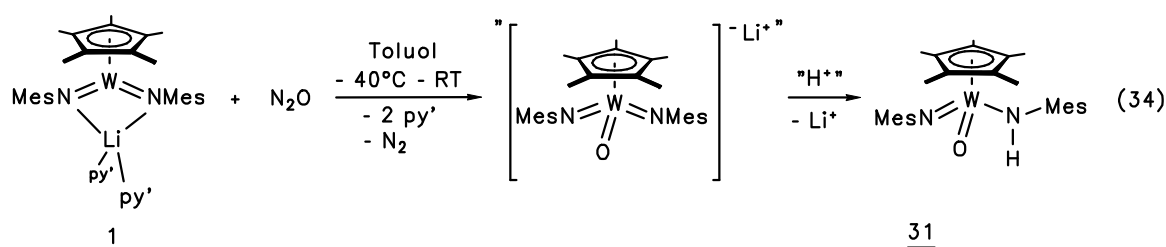
Die Metathese ist eine gängige Reaktionsmethode, eine Imido-Funktion einzuführen bzw. einen Austausch an der Imidofunktion vorzunehmen. Die [2+2]-Cycloaddition wird beispielsweise für die Synthese von Imidokomplexen genutzt. Als Edukte werden Oxokomplexe verwendet, die mit Isocyanaten^[107], Iminophosphoranen^[108], Carbodiimininen^[107] oder Sulfonimininen^[109] umgesetzt werden. Diese Methode wird vor allem

für reduktionsempfindliche Produkte, z.B. in der Imidokomplexchemie des Chrms genutzt.^[110] SO₂ ist in der Lage, die umgekehrte metathetische Reaktion einzugehen^[111], indem ein Imidoligand gegen eine Oxofunktion ausgetauscht wird.^[58]

Wird [Cp*W(NMes)₂Li(py')₂] in Toluol aufgenommen und in die auf -40°C gekühlte Suspension SO₂ eingeleitet, so kann eine sofortige Verfärbung nach Braun beobachtet werden. Aus dem Reaktionsgemisch können jedoch nur Zersetzungsprodukte mit hohem paramagnetischen Anteil identifiziert werden.

Anders hingegen verhält sich die Reaktion mit Lachgas. N₂O ist isoelektronisch zur Stickstoff-Wasserstoffsäure HN₃. Daher könnte sich ein ähnlicher Reaktionsweg wie bei den Aziden eröffnen.

Wird N₂O in die Toluolsuspension von **3** eingeleitet, tritt ein sofortiger Farbumschlag von Grün nach Orange ein. Dem Reaktionsprodukt kann anhand der NMR-Daten (¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie) die Zusammensetzung [Cp*W(NMes)(O)(NHMes)] zugeordnet werden.

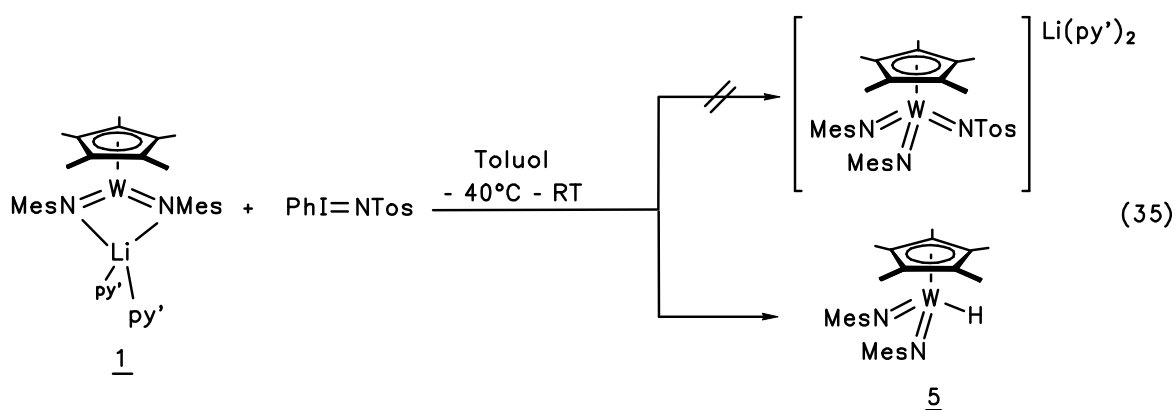


Weiterhin untermauern IR-und Massenspektroskopie sowie die CHN-Analyse die Bildung der Verbindung **31**. Das zitronengelbe Pulver ist in Hexan und Pentan mäßig, jedoch in Toluol sehr gut löslich. Mechanistisch kann die Reaktion eher als nucleophiler Angriff des Imidometallats auf den elektrophilen Sauerstoff von N₂O betrachtet werden. Es war aber bei der Reaktion von [Cp*W(NMes)₂Li(py')₂] mit N₂O nicht möglich, das plausible Intermediat eines anionischen Oxo-Halbsandwich-Komplexes zu isolieren. Wie bei den Azidumsetzungen wird das Abfangprodukt nach der Protolyse isoliert, wobei jedoch der Amidokomplex **31** das wesentlich stabilere Tautomer im Gleichgewicht darstellt. Die Bildung eines Hydroxyl-substituierten Diimido-Komplexes [Cp*W(NMes)₂OH], die zu **31** tautomere Verbindung, wird nicht beobachtet. Die Konzentration des Tautomers ist zu gering, um spektroskopisch nachgewiesen zu werden. Der Oxo-Imido-Amido-Komplex [Cp*W(NMes)O(NHMes)] **31** stellt das thermodynamisch stabilere Produkt dar.

Die Verbindung N-*p*-Toluolsulfonyliminophenyljodinan, $\text{PhI}=\text{NTos}$ ^[112], hat ihre Bedeutung als Stickstoffquelle in der reagenzkontrollierten asymmetrischen Aziridinierung von C=C-Doppelbindungen, die in den Arbeitsgruppen um EVANS et al.^[113], JACOBSEN et al.^[114] und KATSUKI^[115] entwickelt wurde. Für die Katalyse zur Darstellung der optisch aktiven Aziridine werden chirale Cu(I)- und Mn(III)-Katalysatoren verwendet, die hohe Enantio-merenüberschüsse liefern.

Die Intention der Umsetzung der Imidometallate **1** und **3** mit $\text{PhI}=\text{NTos}$ lag in der Synthese von lithiierten Halbsandwich-Imido-Amido-Komplexen. Cp*-Tosylimido-Komplexe des Wolframs und Molybdäns wären ebenfalls denkbare Syntheseprodukte.

Wird $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ **1** bei -78°C in Toluol mit $\text{PhI}=\text{NTos}$ umgesetzt, kann eine sofortige Orangefärbung der Lösung beobachtet werden. Eine selektive Übertragung der [TosN]-Einheit bei der Umsetzung mit den Metallaten findet jedoch nicht statt.

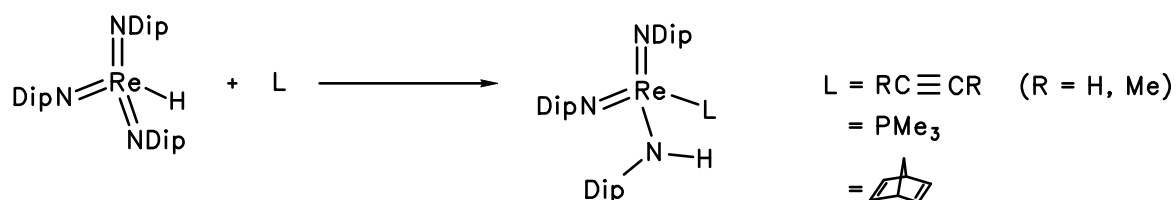


Es konnte kein d^0 -Halbsandwich-Trisimidometallat erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum ließen sich nur Signale der Verbindung $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ eindeutig zuordnen. Weitere Nebenprodukte einer wahrscheinlichen Redoxreaktion konnten nicht identifiziert werden.

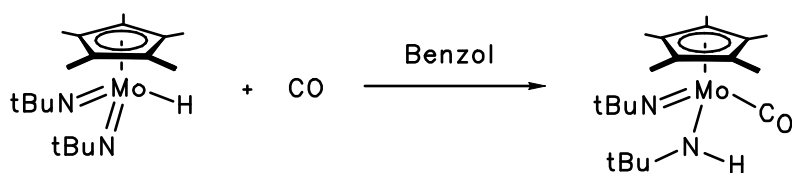
4.8 REAKTIVITÄT VON HYDRIDO-SUBSTITUIERTEN IMIDOKOMPLEXEN DES TYPES $[\text{Cp}^*(\text{M}(\text{NR})_2\text{H})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$) UND $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{H}]$

Der protische Charakter von Halbsandwich-Imidokomplexen der 6. Gruppe wurde durch die erfolgreiche H^+ -Abstraktion unter Bildung der Metallate des Typs $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{W}$, $\text{L} = \text{py}'$: **1**; $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{L} = \text{py}$: **3**) herausgearbeitet. Es bestand jedoch das Interesse, das Reaktivitätspotential der Hydridokomplexe gegenüber Neutralverbindungen wie CO , Phosphanen oder SO_2 und seinen Iminoderivaten zu untersuchen.

Die Gruppe um R.R. SCHROCK untersuchte die Reaktivität von $[\text{Re}(\text{NDip})_3\text{H}]$ gegenüber Acetylen, 2-Butin, Norbornadien und PMe_3 . Dabei wurden als Folge eines 1,2-H-Shifts d^2 -Rhenium-Diimido-Amido-Komplexe isoliert.^[47]

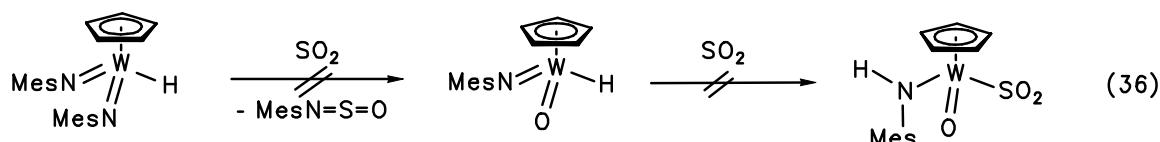


In der eigenen Arbeitsgruppe konnte G. WAHL eine intramolekulare H-Verschiebung bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{H}]$ mit CO beobachten.^[52]



So bestand die Aufgabe, die Hydridkomplexe, die sich erfolgreich deprotonieren ließen, auch bezüglich der Reaktivität gegenüber CO zu untersuchen. Beide Komplexe $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NMes})_2\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) reagieren nicht in Toluol mit CO zu d^2 -Imido-Amido-Komplexen. Sie verhalten sich inert unter diesen Reaktionsbedingungen. Die Edukte werden quantitativ zurückerhalten. Gleiches gilt für die beiden Cp-Imidohydride $[\text{CpW}(\text{NMes})_2\text{H}]$ und $[\text{CpW}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{H}]$.

Wird hingegen SO_2 in eine Hexan- oder Benzollösung von $[\text{CpW}(\text{NMes})_2\text{H}]$ eingeleitet, so kann eine sofortige Farbänderung von Orange nach Gelb beobachtet werden. Bei einer Metathesereaktion an der Imidofunktion wäre $[\text{CpW}(\text{NMes})(\text{O})\text{H}]$ ein denkbares Produkt. Da SO_2 im Überschuß verwendet wurde, wäre die Bildung von $[\text{CpW}(\text{NHMes})(\text{O})(\text{SO}_2)]$ ebenfalls durchaus denkbar.



Das erhaltene Produkt enthält jedoch keine Cp-Funktion. Es werden im ^1H -NMR-Spektrum Signale einer Mesityleinheit bei $\delta = 1.90 \{ \text{Mes}-(\text{CH}_3)_o \}$, $2.20 \{ \text{Mes}-(\text{CH}_3)_p \}$ und $6.73 \{ \text{Mes}-(\text{H})_m \}$ ppm beobachtet. 3 weitere äquivalente Protonen werden bei 2.86 ppm detektiert, die ein Mesitylammonium-Kation vermuten lassen. Im IR-Spektrum werden 2 breite Banden bei 3477 und 3398 cm^{-1} , die für N-H-Streckschwingungen sprechen, sowie 2 breite Banden von 1097 bis 1022 cm^{-1} , die S=O-Streckschwingungen zuzuordnen sind, detektiert. Im Massenspektrum wird nur der Molpeak für Mesitylamin beobachtet. Dennoch wird MesNSO als Produkt ausgeschlossen, da bei der Umsetzung von $[\text{CpW}(\text{NMes})_2\text{H}]$ mit $\text{P}(\text{OEt})_3$ ein identisches ^1H -NMR-Spektrum erhalten wird. Die Bildung einer Phosphaniminium-Verbindung ist ebenfalls nicht möglich, da kein Resonanzsignal im ^{31}P -NMR-Spektrum vorhanden ist.

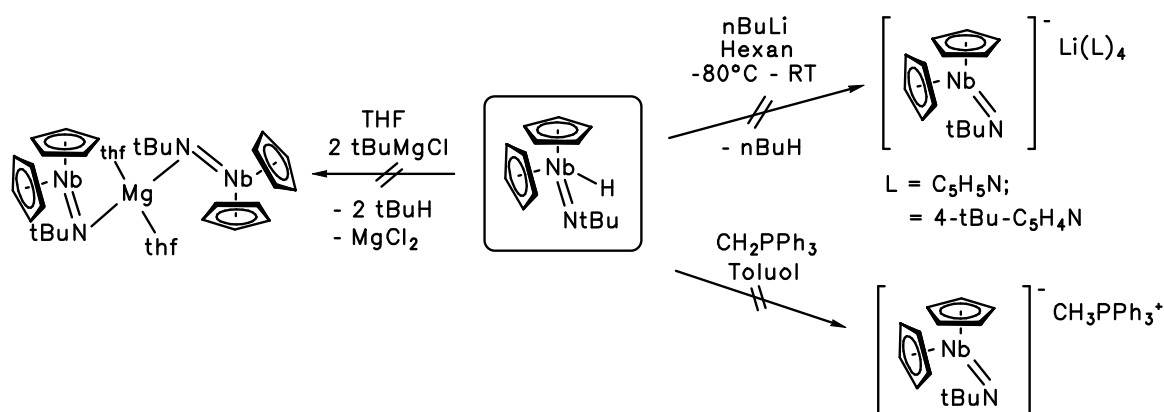
Bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ mit SO_2 wird ebenfalls keine Metathese unter der Bildung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})(\text{O})\text{H}]$ oder des Adduktes $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})(\text{NHMes})(\text{SO}_2)]$ beobachtet. Wie für die Cp-analoge Verbindung wird nur ein Produktgemisch erhalten, welches im Protonenspektrum Resonanzsignale der oben genannten chemischen Verschiebungen enthält. TosNSO oder $(\text{TosN})_2\text{S}$ reagieren ebenfalls unselektiv.

$[\text{CpW}(\text{NMes})_2\text{H}]$ reagiert auch bei erhöhten Temperaturen nicht mit PMe_3 oder $4\text{-}t\text{BuC}_5\text{H}_4\text{N}$. In der Umsetzung mit PCl_3 wird ebenfalls kein 1,2-H-Shift, sondern vollständige Zersetzung der Edukte beobachtet. Des weiteren gibt es keine Hinweise auf die Bildung von $[\text{CpW}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ oder MesNPCl_3 .

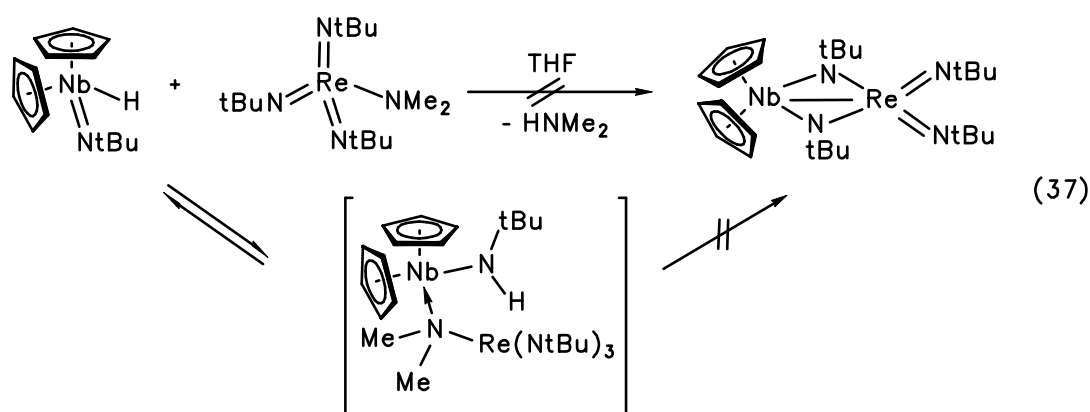
Im folgenden werden Umsetzungen von Metallocen-Hydridverbindungen der 5. Gruppe $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NR})\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$) vorgestellt. Dabei sollte untersucht werden, ob sich diese Komplexe reaktiv und selektiv gegenüber neutralen Donorliganden im Sinne einer 1,2-H-Shift-Reaktion oder Metathesereaktion an der Imidofunktion verhalten oder ähnliche

Reaktivitäten wie die Halbsandwichkomplexe der Metalle der 6. Gruppe aufweisen. Dabei wurde $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{NtBu})\text{H}]$ als Modellverbindung gewählt.^[168]

Bei den Versuchen, $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{NtBu})\text{H}]$ mit Organyllithium- oder Grignard-Reagenzien zu deprotonieren, können keine Imidometallate des Niobkomplexes erhalten werden. In sämtlichen Reaktionen kommt es zur Zersetzung des metallorganischen Edukts.



Des weiteren wurde untersucht, ob sich Metall-Metall-Bindungen auf dem Weg der Aminkondensation oder Methanabspaltung bilden. Bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{NtBu})\text{H}]$ mit $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\text{NMe}_2]$ in Toluol wird zwar eine Grünfärbung der Lösung beobachtet, jedoch können ^1H -NMR-spektroskopisch nur die beiden Edukte nachgewiesen werden. Eine reversible Adduktbildung des Rheniumfragments über den Stickstoff der NMe_2 -Funktion an das Niobzentrum würde die intermediäre Farbänderung durchaus plausibel erklären.



Bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{H}]$ mit AlMe_3 in THF wird keine Methanabspaltung beobachtet. Das gewünschte Produkt $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{AlMe}_2(\text{thf})]$ wird nicht gebildet. Statt dessen kann nur ein Produktgemisch mit paramagnetischem Anteil identifiziert werden.

Gegenüber CO verhält sich die Niobhydridverbindung wie die Wolframverbindung $[\text{CpW}(\text{NMes})_2\text{H}]$ unreaktiv, mit SO_2 tritt vollständige Zersetzung des Edukts ein.

Als Resümee dieser Untersuchungen kann festgestellt werden, daß die Imidometallhydride der 5. und 6. Gruppe unreaktive Verbindungen gegenüber 2-Elektronen Donorliganden wie CO oder Phosphanen sind. Statt einer 1,2-H-Verschiebung werden unkontrollierte Zersetzungsreaktionen mit diesen Reagenzien beobachtet. Als Ursache sind mögliche Nebenreaktionen an der Imidofunktion denkbar.

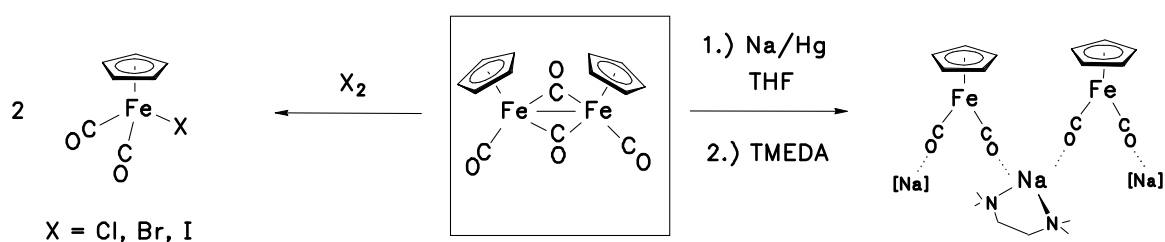
KAPITEL II

DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT VON HOMODINUCLEAREN IMIDOKOMPLEXEN DER METALLE DER 6. UND 7. GRUPPE

1 KENNTNISSTAND

1.1 HOMODINUCLEARE KOMPLEXE IN DER CARBONYLCHEMIE

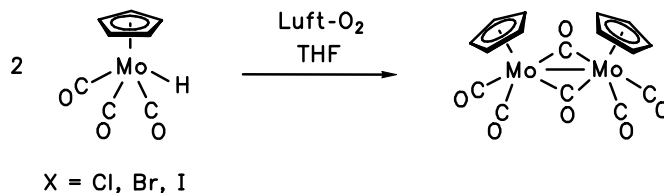
In der Chemie der Carbonylkomplexe sind homodinucleare Komplexe wichtige Schlüsselverbindungen. Aus diesen Zweikernverbindungen können zum einen elektrophil reagierende Verbindungen durch oxidative Spaltung^[116] dargestellt werden. Eine reduktive Spaltung^[26] der Metall-Metall-Bindung führt hingegen zu nucleophil reagierenden Komplexen wie beispielsweise den Carbonylmetallaten. Anhand des 17-Valenzelektronen-Dimers $[\{\text{CpFe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2]$ sollen die Synthesewege vor Augen geführt werden.



Ein ähnliches Reaktivitätsmuster gilt auch für die Komplexe der Metalle der 6. Gruppe.

Bei der Darstellung der homodinuclearen Halbsandwich-Carbonylverbindungen wird meist von den reinen Carbonylkomplexen ausgegangen, die durch oxidative Addition von CpH unter H_2 -Abspaltung nach Erwärmung zu den Dimeren reagieren.^[33] Als Zwischenstufe werden die Hydride der allgemeinen Formel $[\text{CpM}(\text{CO})_n\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $n = 2$; $\text{M} = \text{Mo, W}$, $n = 3$) gebildet. Die leichte Oxidierbarkeit der Hydride zu den Zweikernkomplexen $[\{\text{CpM}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\}_2]$ wird durch die mögliche Oxidation mit Luftsauerstoff in THF dokumentiert.^[26a,33]

Die Abspaltung von H_2 ist jedoch ein reversibler Prozeß, so daß beim Einleiten von H_2 in eine Lösung eine erneute Bildung der monomeren Hydridspezies zu beobachten ist.



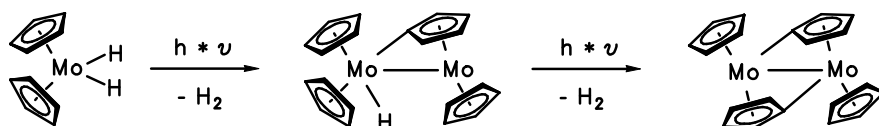
Die homodinuclearen Verbindungen sind aber auch durch Reduktion von $[CpM(CO)_3X]$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br$) mit Natriumamalgam zugänglich, bei der $[{CpM(CO)_2(\mu-CO)}_2]$ ($M = Mo, W$) isoliert werden.^[117]

Die Metall-Metall-Bindung der Halbsandwich-Carbonylkomplexe ist keineswegs reaktionsträge. Zum Beispiel geht die dimere Eisencarbonylverbindung eine photoinduzierte Homolyse ein. Synthetisches Interesse wurde den generierten Metallradikalen zuteil, da sie in Folgereaktionen mit Halogenalkanen zu $[CpFe(CO)_2X]$ ($X = Cl, Br, I$) reagieren und dabei Organylradikale erzeugen.^[118,119]

1.2 HOMODINUCLEARE KOMPLEXE IN DER METALLOCCHEMIE

Die Forschungsgruppe um M.L.H. GREEN beschäftigte sich mit der Verbindung $[Cp_2MoH_2]$ und ihrem Reaktivitätspotential.^[39,40]

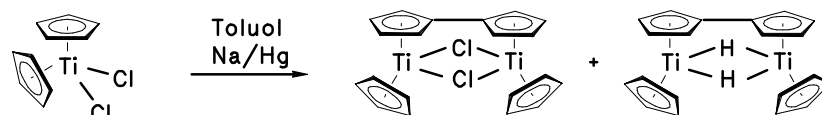
Durch Photolyse ist die Reduktion zu einem homoleptischen Dimer möglich. Der so erhaltene d^3 - d^3 -Komplex mit Metall-Metall-Bindung weist eine interessante Haptizität des Cp-Liganden auf.^[41,120,121]



Das freie Elektronenpaar der d^2 -Verbindungen $[Cp_2MH_2]$ ($M = Mo, W$) bewirkt, daß die Komplexe als Lewis-Basen reagieren. Somit ist die Tendenz zur Bildung von Metall-Metall-Bindungen weniger stark ausgeprägt.

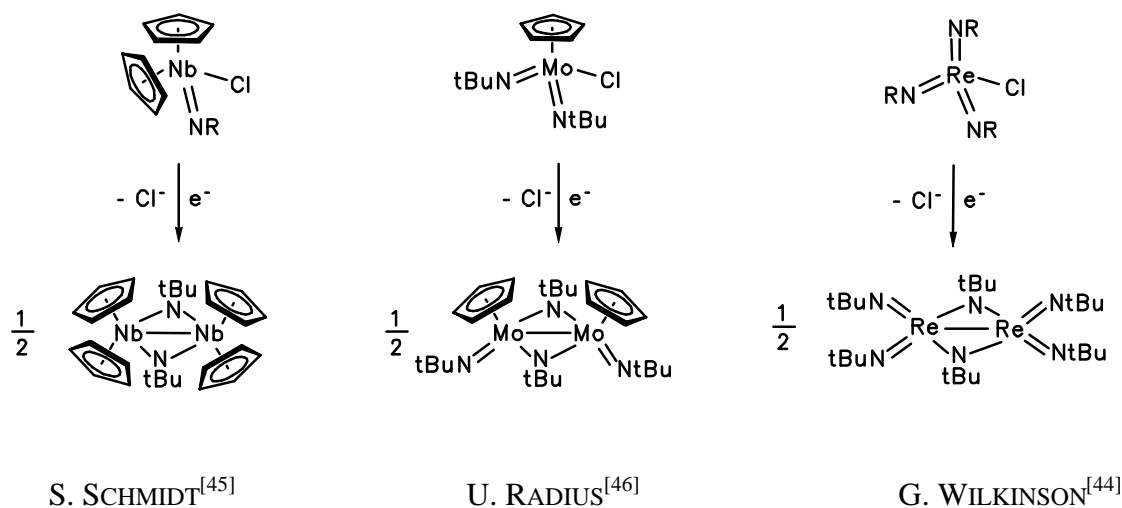
Wie in der obigen Gleichung dargestellt ist, besteht eine η^5 -Koordination der Cp-Substituenten zu dem einen Metallzentrum. Die Liganden bilden gleichzeitig zu dem anderen Metall

eine σ -Bindung aus. Daraus wird ersichtlich, daß der Cp-Rest ein elektronisch flexibler Ligand ist, der Metallocen-Komplexe z.B. bei Reduktionen stabilisiert. Die Aktivität des Liganden soll anhand der Reduktion von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ abschließend gezeigt und untermauert werden.^[122]



1.3 HOMODINUCLEARE KOMPLEXE IN DER IMIDOMETALLCHEMIE

In Analogie zur Carbonylchemie gelingt es auf dem Gebiet der Imidoverbindungen, die Chloride durch Reduktion beispielsweise mit Natriumamalgam zu homodinuclearen Komplexen umzusetzen. In der Literatur sind Imidozweikernverbindungen der Metalle der 5., 6. und 7. Nebengruppe bekannt. Das folgende Schema zeigt derartige Komplexe mit *tert.*-Butylimido-Substituenten, in denen sich der Ligand in terminaler sowie verbrückender Position befindet. Das gleiche Strukturprinzip wird in den Carbonyl-Zweikernkomplexen angetroffen.



Schema 14: Homodinucleare d^1 - d^1 -N-*tert.*-Butylimido-Metallkomplexe.

Homodinucleare Komplexe mit arylsubstituierten Imidoliganden sind ebenfalls in breiter Vielfalt in der Literatur bekannt.^[123,124,125,48a]

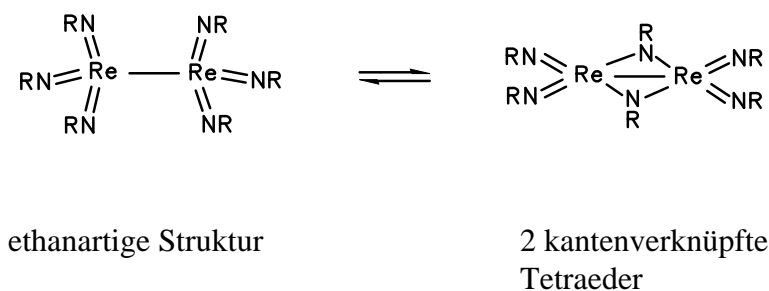
Die Reduktion führt auch mit einem Überschuß an Reduktionsmittel für die *tert.* Butylsubstituierten Imidometallchloride stets zur Dimerisierung der intermediär entstehenden d¹-Metallradikale und nie zur Bildung von d²-Imidometallaten. Die gebildeten Zweikernverbindungen besitzen in den meisten Fällen ligandverbrückte M-M-Bindungen. Bisher sind nur 2 homodinucleare Imidokomplexe, nämlich $[\{M(NDip)_3\}_2]$ (M = Re, Tc), bekannt, bei denen aus sterischen Gründen eine Ligandverbrückung der Metall-Metall-Bindung verhindert wird. In beiden Fällen gelingt auch die Reduktion zu den Imidometallaten.^[40,49]

Bei Imidoligand-verbrückten Komplexen sind sowohl oxidative Addition als auch reduktive Spaltung der M-M-Bindung noch nie beobachtet worden. Daher ist anzunehmen, daß die Aktivierungsenergie der Reduktion einer ligandverbrückten Metall-Metallbindung zu groß ist. Die Bildung von ligandverbrückten oder all-terminalen d¹- d¹-Dimerkomplexen ist von dem Rest des Imidoliganden abhängig. Für R = *t*Bu sind ausschließlich verbrückende Stereoisomere bekannt (s. Schema 14).

Bei Diimidokomplexen des Molybdäns und Wolframs, die noch weitere einfach negativ geladene Liganden X (X = C₅H₅⁻, Cl⁻) tragen, sind prinzipiell 2 Stereoisomere möglich. Um beide Isomere ineinander zu überführen, müssen die verbrückenden Liganden ebenfalls die terminale Anordnung einnehmen. Danach kann eine freie Rotation um die M-M-Achse und der erneute Übergang zweier terminaler Imidoliganden in die verbrückende Position stattfinden. Ein derartiges Gleichgewicht wurde nur für $[\{Mo(NtBu)(\mu-NtBu)Cl\}_2]$ ^[46] beobachtet, wobei andere Arbeiten jedoch auf eine irreversible Bildung der Produkte hinweisen. Beide Isomere (*syn*- und *anti*) liegen entweder im Gemisch vor, z.B. $[\{CpMo(NtBu)(\mu-NtBu)\}_2]$ ^[46], oder es wird nur eines der möglichen Isomere gebildet. Dies gilt beispielsweise für die analoge Wolframverbindung $[\{CpW(NtBu)(\mu-NtBu)\}_2]$ ^[58] bzw. für Komplexe des Typs $[\{W(NtBu)(\mu-NtBu)R\}_2]$ mit R = Me, Cp* oder CH₂SiMe₃.^[46]

2 AUFGABENSTELLUNG

D. RUNGE interpretierte NMR-spektroskopische Befunde für das $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3]$ -Fragment derart, daß sie ein Gleichgewicht zwischen dem von WILKINSON formulierten kantenverbrückten tetraedrischen Dimer $[\{\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2]$ und dem ethanartigen Dimer $[\{\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\}_2]$ annahm. Dabei wurde eine vom Reduktionsmittel abhängige Reaktion zu dem einen oder anderen Produkt diskutiert.^[58] Zur Klärung dieser Frage wurde ebenfalls $[\text{Re}(\text{NMes})_3\text{Cl}]$ zu einer homodinuclearen Spezies reduziert und auf ein vorhandenes Gleichgewicht zwischen beiden möglichen Stereoisomeren (all-terminale und terminal/verbrückende Anordnung der Imidoliganden) untersucht.



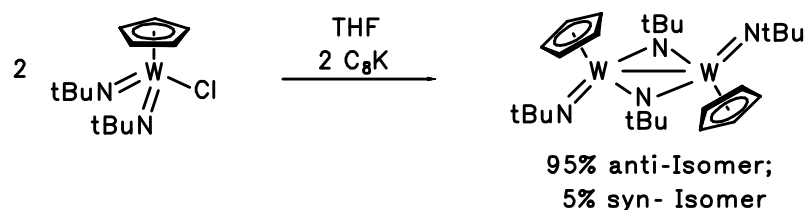
Des weiteren sollten die Hydrido-substituierten Komplexe des Typs $[\text{Re}(\text{NR})_3\text{H}]$ ($\text{R} = t\text{Bu}$, Mes) dargestellt und deren Reaktivität bezüglich der Deprotonierung bestimmt werden.

Im Fall der Reduktion von $[\text{CpMo}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ wurde eine dinucleare Spezies erhalten, deren IR-spektroskopische Daten auf terminale und verbrückende Mesityl-Liganden hinweisen. Die NMR-Daten deuten jedoch auf das Vorliegen einer paramagnetischen Verbindung hin, d.h. die Spinpaarung beider d^1 -Metallfragmente wird in Frage gestellt.^[58]

Es sollte untersucht werden, ob nur eine Ligandverbrückung oder auch eine Metall-Metall-Bindung vorliegt. Der Frage, ob der Mesitylrest am Imidoliganden einen Grenzfall für die terminal/verbrückende oder all-terminale Ligandanordnung darstellt, sollte nachgegangen werden. Des weiteren könnte der Mesitylimidoligand sterisch an der Grenze einer möglichen Spinpaarung der beiden d^1 -Metallfragmente zu den bekannten d^1 - d^1 -Dimeren stehen.

3 SYNTHESEPLANUNG

Die Darstellung der homodinuclearen d^1 - d^1 -Metallkomplexe der 6. und 7. Gruppe sollte durch die Reduktion der chlorosubstituierten Imidokomplexe möglich sein. Als effizientes und gut handhabbares Reduktionsmittel wurde C_8K gewählt. Als Beispiel wird die Reduktion von $[CpW(NtBu)_2Cl]$ vorgestellt. Hierbei kann das Produkt $[{CpW(NtBu)(\mu-NtBu)}_2]$ in guten Ausbeuten isoliert werden.^[58]



Dieses Synthesekonzept soll auf die analoge Verbindung $[CpMo(NMes)_2Cl]$ übertragen werden. NMR-Untersuchungen und Kristallstrukturanalyse sollen Aufschluß über die Bindungssituation der erhaltenen Komplexe geben. Gleiches gilt für die Rheniumverbindung $[Re(NMes)_3Cl]$, die über die gängigen analytischen Methoden hinaus, kristallographisch hinsichtlich der elektronischen Situation an beiden d^1 -Metallfragmenten untersucht werden soll. Anhand von NMR-spektroskopischen Experimenten sollte möglichen Isomergleichgewichten (terminal/verbrückende versus all-terminale Imidoliganden) nachgegangen werden.

Neben der Reduktion der Rhenium-Komplexe des Typs $[Re(NR)_3Cl]$ ($R = tBu, Mes$) sollten diese Verbindungen mit $LiBEt_3H$ in THF in ihre Hydride überführt werden, um ggf. auch hier die Umpolung des Imidometall-Fragmentes analog zu den Halbsandwich-Mesitylimidovertretern (s. Kapitel I) untersuchen zu können.^[54,52]

4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

4.1 HOMODINUCLEARE IMIDOKOMPLEXE DES RHENIUMS

In der Dissertation von D. RUNGE^[58] wurde diskutiert, daß neben dem von G. WILKINSON^[44] beschriebenen imidoverbrückten dimeren Rheniumkomplex $[\{\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2]$ ein zweites Stereoisomer $[\{\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\}_2]$ existiert, in dem alle Imidoliganden terminale Positionen einnehmen. Hierbei sollte das Reduktionsmittel Einfluß auf die Bildung des Produktes haben. Anstatt Na/Hg wurde C_8K als Reduktionsmittel verwendet. Diesem Befund nachgehend wurde die Reduktion von $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{Cl}]$ erneut durchgeführt.

Wird $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{Cl}]$ mit C_8K in Toluol umgesetzt, so entsteht sofort eine grüne Lösung. Nach der Aufarbeitung entsprechend der Arbeitsvorschrift von D. RUNGE konnten identische ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden. Das Singulett im ^1H -NMR-Spektrum, das der $t\text{Bu}$ -Gruppe des all-terminalen Stereoisomers zugeordnet wurde, entspricht jedoch den Protonen der $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe des Edukts.

Dieser Befund konnte in zweierlei Hinsicht bestätigt werden. Umsetzungen mit dem vermeintlich all-terminalen Imidokomplex zeigten, daß die Verbindung Chlor enthalten muß. Bei der Reaktion von **1** mit „ $[\{\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\}_2]$ “ in Toluol bei RT wurde nahezu quantitativ $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ und das verbrückte Dimer $[\{\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2]$ erhalten.

Weiterhin wurde das Gemisch zur Kristallisation gebracht. Es konnte keine von D. RUNGE beobachtete Umlagerung in ein anderes Stereoisomer nachvollzogen werden, da sich keine Veränderungen in den Spektren ergaben.

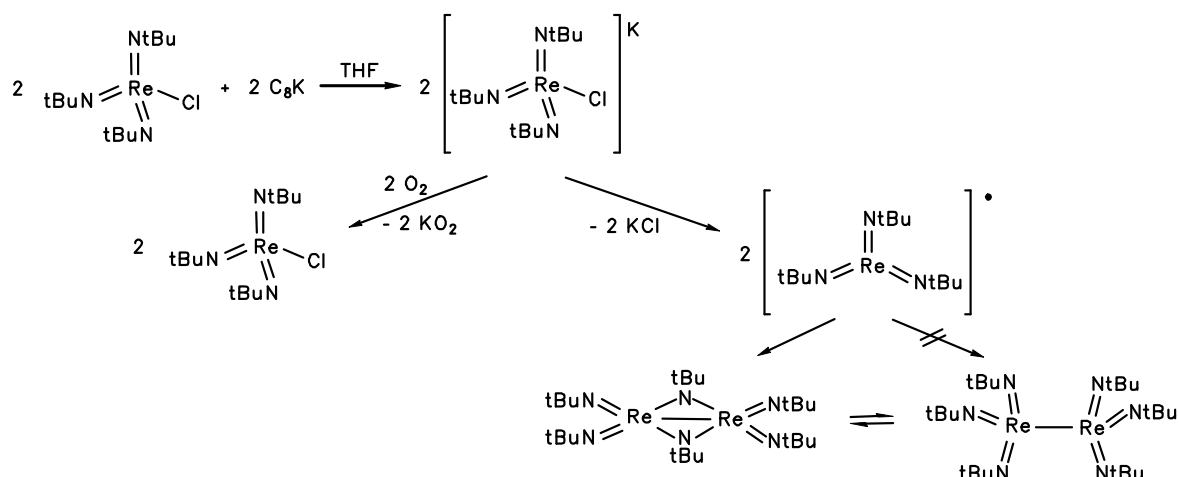
Die endgültige Klärung wurde durch die Bestimmung der Elementarzelle auf einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius-CAD4) erbracht, die identisch mit der von $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{Cl}]$ ist.

Tabelle 25: Vergleich der Elementarzellen.

| Elementarzelle $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{Cl}]^{[44]}$ | | Elementarzelle der gelben Kristalle nach Reduktion von $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{Cl}]$ mit C_8K | |
|--|---------------------|--|---------------------|
| $a = 13.610(12)\text{\AA}$ | $\alpha = 90^\circ$ | $a = 13.609(5)\text{\AA}$ | $\alpha = 90^\circ$ |
| $b = 9.919(3)\text{\AA}$ | $\beta = 90^\circ$ | $b = 9.918(4)\text{\AA}$ | $\beta = 90^\circ$ |
| $c = 13.714(6)\text{\AA}$ | $\gamma = 90^\circ$ | $c = 13.715(2)\text{\AA}$ | $\gamma = 90^\circ$ |
| $V = 1851.36 \text{\AA}^3$ | | $V = 1851.42 \text{\AA}^3$ | |

Die Reduktion mit C_8K verläuft nicht vollständig, auch wenn ein Überschuß an Reduktionsmittel eingesetzt wird.

Ihre Beobachtung, daß sich die „grüne Verbindung“, das vermeintlich all-terminale Stereoisomer, in Gegenwart von Sauerstoff in eine „gelbe Verbindung“, in das terminal-verbrückende Stereoisomer, umlagert, muß neu formuliert werden. Folgendes Reaktionsschema gibt eine Interpretation des möglichen Reaktionsverlaufs wieder:

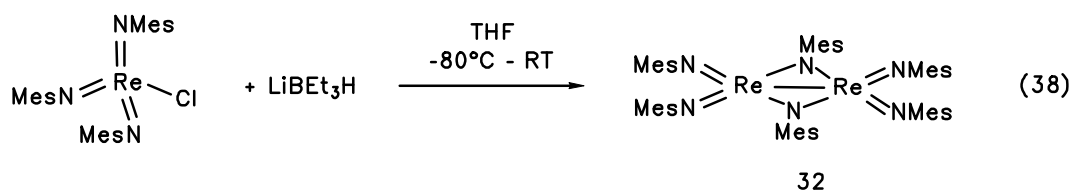


Schema 15: Denkbare Reaktionswege bei der Reduktion von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\text{Cl}]$.

Somit kann unterstrichen werden, daß im Fall der Tris(*tert.*-Butylimido)-Verbindung des Rheniums ausschließlich die d^1 - d^1 -Dimerverbindung des Typs $[\{\text{Re}(\text{NtBu})_2(\mu\text{-NtBu})\}_2]$ existiert, in der die Imidoliganden terminale und verbrückende Positionen einnehmen.

Wird jedoch von der DipN-substituierten Verbindung $[\text{Re}(\text{NDip})_3\text{Cl}]$ ausgegangen, so kann nur das Dimer mit all-terminalen Imidoliganden erhalten werden.^[48,50] Die Reduktion von $[\text{Re}(\text{NAr})_3\text{I}]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) führt zur Bildung von $[\{\text{Re}(\text{NAr})_2(\mu\text{-NAr})\}_2]$.^[48] Durch eine geringe Modifizierung des sterischen und elektronischen Anspruchs des Imidoliganden $[\text{NR}]^{2-}$ mit $\text{R} = \text{Mes}$ könnte die Gratwanderung zwischen beiden möglichen Stereoisomeren möglich sein.

Wird $[\text{Re}(\text{NMes})_3\text{Cl}]$ in THF bei -78°C mit LiEt_3H versetzt, so kann bei langsamem Erwärmen auf RT die Bildung eines orangefarbenen Niederschlages beobachtet werden.



Der bei RT aus THF ausfallende orangefarbene Feststoff 32 ist durch ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch massenspektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse charakterisiert. Verbindung 32 ist in Toluol und Benzol sowie in THF schlecht, in Hexan gar nicht löslich. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Mesitylliganden im Bereich der Resonanzen der Methylgruppen fallen bei RT zusammen, deshalb wurden Hochtemperaturspektren der Verbindung aufgenommen. In der folgenden Abbildung ist das Fluktuationsverhalten der Imidoliganden in dem homodinuclearen Komplex $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$ verdeutlicht:

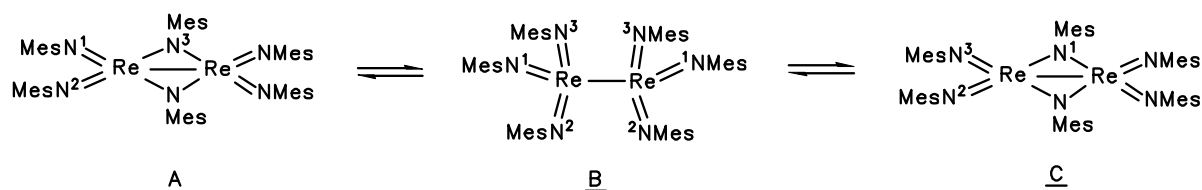


Abbildung 15: Schneller Austauschprozeß von terminalen und verbrückenden Mesitylimidoliganden in $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$ bei hohen Temperaturen ($T = 373 \text{ K}$).

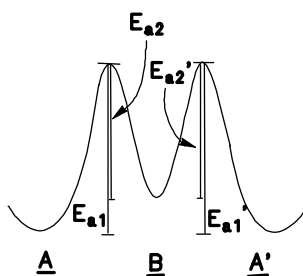


Abbildung 16: Energieprofil für den Austausch der terminalen und verbrückenden Imidoliganden.

Neben den Hochtemperaturspektren wurden ebenfalls Tieftemperaturspektren der Verbindung aufgenommen. Hierbei zeigte sich eine Verbreiterung und eine folgende Separierung der Signale. Bisher konnte nur im Fall von $[\{\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2(\mu\text{-N}t\text{Bu})\text{Cl}\}_2]$ ein Gleichgewicht von all-terminaler und terminal/verbrückender Struktur beobachtet werden.^[46]

Diese Moleküldynamik wurde im Rahmen dieser Arbeit nur ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Das folgende Übersichtsspektrum der Verbindung $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$ zeigt die NMR-Befunde:

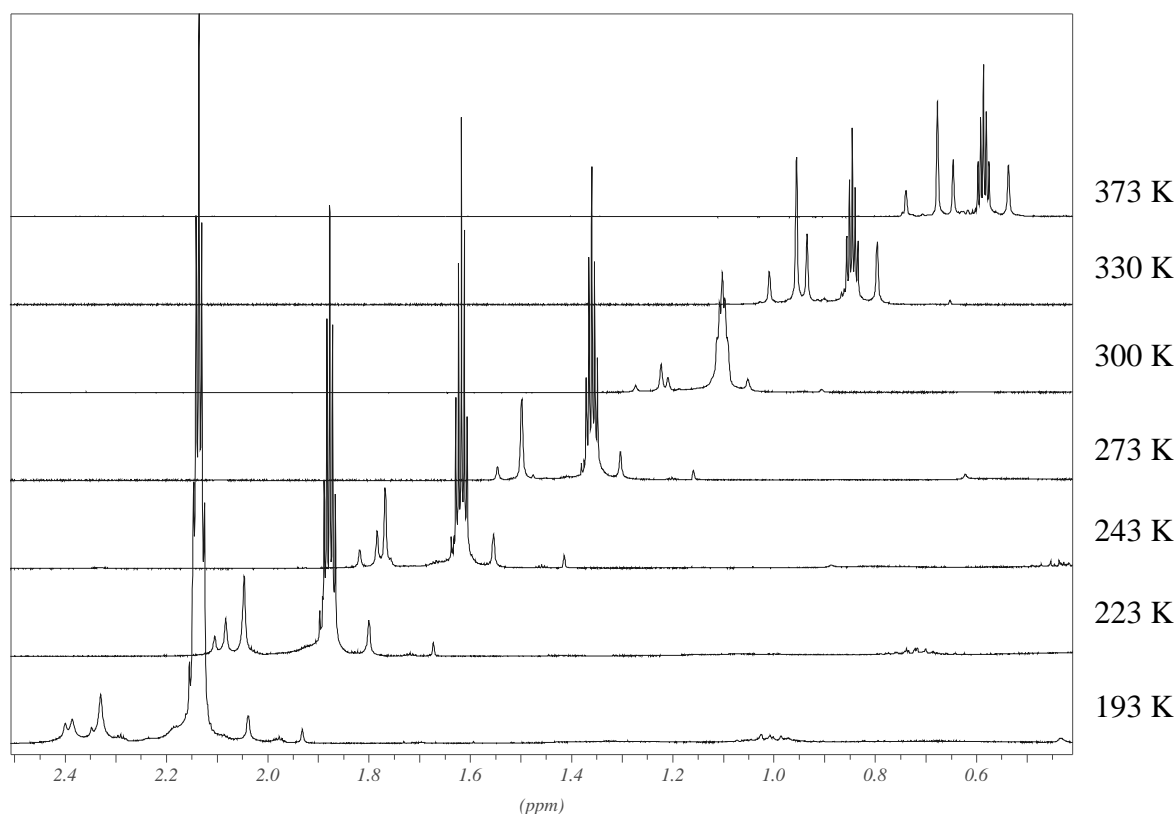


Abbildung 17: Übersichtsspektrum im Bereich der Methylprotonen von $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$ **32** in d^8 -Toluol.

Wie aus dem ^1H -NMR-Hochtemperatur-Grenzspektrum bei $T = 373\text{ K}$ zu sehen ist, wird bei hohen Temperaturen das gemittelte Spektrum der homodinuclearen Verbindung mit terminal/verbrückender Anordnung der Liganden beobachtet. Es sind 4 Resonanzsignale sichtbar, die den Protonen von $\{\text{NMes}(\text{CH}_3)_p\}$, $\{\mu\text{-NMes}(\text{CH}_3)_o\}$, $\{\text{NMes}(\text{CH}_3)_o\}$ und $\{\mu\text{-NMes}(\text{CH}_3)_p\}$ entsprechen. Bei dieser Temperatur ist der Austausch von terminalen und verbrückenden Liganden derart rasch, daß das Isomer **B** nur in einer äußerst geringen Gleichgewichtskonzentration vorhanden ist, so daß dieses Stereoisomer auf der NMR-Zeitskala nicht detektiert werden kann.

Bei 300 K ist eine Verbreiterung der Signale für die Mes- (CH_3) -Protonen zu beobachten. Eine Abkühlung auf 243 K resultiert in der Aufspaltung zu 3 Signalen im Bereich der Mes- $(\text{H})_m$ -Protonen. Bei einer Temperatur von 193 K liegen 6 Resonanzsignale im Methylgruppen-Bereich der Mesitylliganden vor, und die Separierung der Mesityl-*meta*-Protonen zu drei verschiedenen Signalen ist vervollständigt.

Um die Verbreiterung der Signale und die Separierung in verschiedene Signalgruppen im Tieftemperaturgrenzspektrum erklären zu können, kann ein langsamer Austausch der Imidoliganden diskutiert werden. Das Vorliegen zweier Isomere A und B im Gleichgewicht würde im Einklang mit den NMR-Befunden stehen.

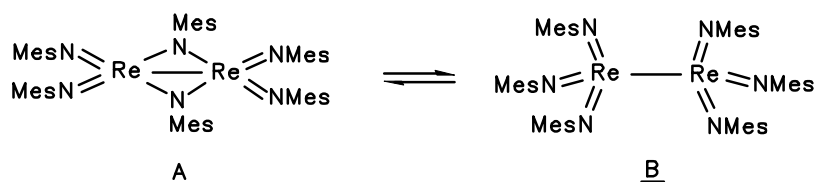


Abbildung 18: Langsamer Austauschprozeß von terminalen und verbrückenden Mesitylimidoliganden in $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$; Separierung von all-terminalem und terminal/verbrückendem Isomer.

Bisher wurde in der Literatur nicht beschrieben, wie groß der Energieunterschied zwischen beiden Stereoisomeren A/A' und B ist. Wie im Kenntnisstand dargelegt wurde, sind $[\{\text{M}(\text{NDip})_3\}_2]$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Tc}$; $\text{Dip} = \text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-iPr})_2$) die einzigen Verbindungen, bei denen alle 3 Imidoliganden terminal angeordnet sind und eine ethanartige *anti*-Konformation ausgebildet wird.^[48] Die Art der Anordnung der Liganden ist auf sterische Wechselwirkungen zurückzuführen, da mit $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4(2,6\text{-Me})_2$ ein kantenverbrückter Tetraeder $[\{\text{M}(\text{NAr})_2(\mu\text{-NAr})\}_2]$ gebildet wird. Es wurde aber nicht berichtet, ob verzögerte Austauschprozesse auf der NMR-Zeitskala bei tieferen Temperaturen beobachtet worden sind.

Infolge des sterischen Anspruchs des Mesityl-Restes ist nur bei $T = 373 \text{ K}$ der Austausch der Imidoliganden hinreichend schnell, so daß $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$ als einzig beobachtbares Isomer vorliegt. Erst bei Temperaturen von $T \leq 273 \text{ K}$ liegen beide Isomere nebeneinander vor, da die Aktivierungsbarriere E_{a2} nicht schnell genug überwunden werden kann. Somit wird das Konzentrationsverhältnis von A zu B zugunsten von $[\{\text{Re}(\text{NMes})_3\}_2]$ verschoben, und B kann erstmal spektroskopiert werden.

Des weiteren kann zur Klärung der Inäquivalenz der Protonensignale eine unsymmetrische Anordnung der sich in verbrückender Position befindenden Imidoliganden kontrovers diskutiert werden.



Für diese Art der Argumentation gibt es in der Literatur jedoch ebenfalls keine Hinweise. Oftmals werden Kristallstrukturanalysen von Imidokomplexen erhalten, bei denen 2 symmetrieunabhängige Moleküle in der Elementarzelle vorhanden sind. Hierbei weisen die Imidoliganden durchaus verschiedene Bindungslängen und -winkel auf.^[126] Dennoch wurde noch nie über eine Separierung der Resonanzsignale in Tieftemperaturmessungen berichtet. Die Formulierung der unsymmetrischen Isomere **C** und **D** kann deshalb nur einen weiteren Blickpunkt in der Interpretation der NMR-Befunde darstellen.

Um nähere Einblicke in die Bindungssituation des Komplexes bei tiefen Temperaturen zu erhalten, wurde eine Kristallstrukturanalyse der Verbindung unumgänglich.

4.1.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$ **32** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten Lösung von **32** in THF können bei RT innerhalb von 4 Wochen geeignete rote Einkristalle erhalten werden, die eine Durchführung einer Kristallstrukturanalyse ermöglichen. Verbindung **32** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.: 11) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Das Re(1)-Zentrum kann durch Anwenden der C_2 -Symmetrieoperation in das Re(1a)-Zentrum überführt werden. Es liegt ein tetraedrischer, kantenverknüpfter Koordinationspolyeder mit einem zentralen, planaren $[\text{Re}_2(\mu\text{-N})_2]$ -Vierring vor.

Der Re(1)-Re(1a)-Bindungsabstand liegt mit 272.7(1) pm im Bereich bereits bekannter homodinuclearer, imidoverbrückter Rheniumkomplexe.^[44] Für Verbindung $[\{\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2]$ wurde der Abstand mit $\text{Re}(1)\text{-Re}(1a) = 270$ pm bestimmt.^[44] Der nicht-ligandverbrückte Zweikernkomplex $[\{\text{Re}(\text{O})(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2)_2\}_2]$ weist einen Re(1)-Re(1a)-Abstand von 269.6(2) pm auf.^[83] G. WILKINSON definierte einen Grenzwert für eine vorhandene Metall-Metall-Bindung auf der Basis des Winkels an verbrückenden Imidoliganden $\text{M}(\mu\text{-N})\text{-M}$, der im Bereich von $78\text{-}84^\circ$ eine derartige Formulierung rechtfertigt.^[44] Werte über 94° weisen auf eine Ligandverbrückung ohne Metall-Metall-Wechselwirkung hin. Der Winkel $\text{Re}(1)\text{-N}(3)\text{-Re}(1a)$ mit $88.70(19)^\circ$ ist zwar stark aufgeweitet, unterstreicht jedoch die $[\text{Re}]\text{-}[\text{Re}]$ -Bindung. Das Vorliegen einer diamagnetischen Verbindung ist für **32** demzufolge auf die Metall-Metall-Bindung, die auf der Spinpaarung beider d^1 -Metallradikale beruht, zurückzuführen. Ebenso kann der Diamagnetismus des homodinuclearen Komplexes durch einen Superaustausch der Spins über die verbrückenden Imidoliganden erklärt werden.

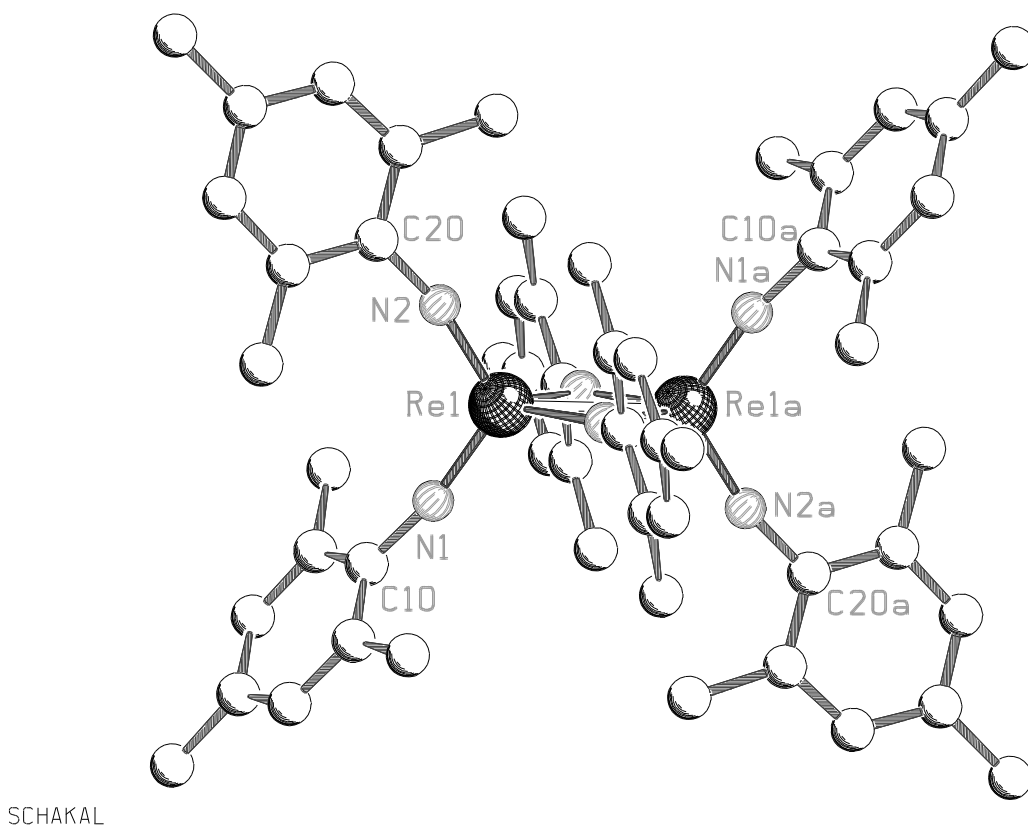


Abbildung 19: Molekülstruktur von $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$ **32** - Blick entlang der C_2 -Achse der $[\{\text{Re}_2(\mu\text{-N})_2\}]$ -Ebene.

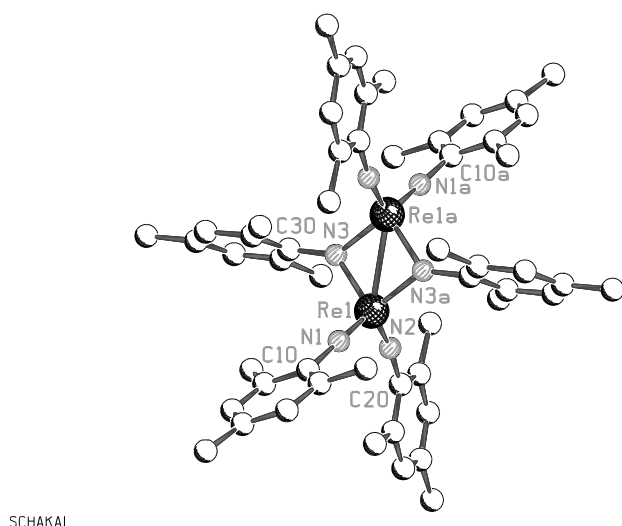


Abbildung 20: Molekülstruktur von $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$ **32** - Blick auf die Metall-Metall-Bindung.

Das Rhenium ist leicht verzerrt tetraedrisch von seinem Ligandenregime umgeben. Die Abstände der terminalen Imidoliganden zum Rhenium sind mit $\text{Re-N}(1) = 174.5(5)$ pm und $\text{Re-N}(2) = 176.1(5)$ pm vergleichbar mit denen von $[\{\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2]$. Es muß darauf hingewiesen werden, daß bei der zitierten *NtBu*-Imidoverbindung durch die hohe Fehlordnung der *tert.*-Butylgruppen die Bindungsdiskussion erschwert ist. Innerhalb des Vierrings liegen mit $\text{Re-N}(3) = 194.8(5)$ pm und $\text{Re-N}(3a) = 195.3(4)$ pm nahezu

identische Bindungen vor, die sich im typischen Bereich kristallographisch untersuchter, verbrückender Imidoliganden befinden. Dieser Befund unterstützt nicht die Argumentation, daß die Signalverbreiterung und Separierung der Signale im ^1H -NMR-Tieftemperaturspektrum auf eine unsymmetrische Anordnung der verbrückenden Imidoliganden zurückzuführen ist. Die Kristallstrukturanalyse wurde jedoch bei $T = 213\text{ K}$ angefertigt. Wird eine Verstärkung der Asymmetrie der verbrückenden Liganden des Vierrings $[\{\text{Re}_2(\mu\text{-N})_2\}]$ bei weiterer Temperaturniedrigung extrapoliert, kann diese Argumentation nicht ausgeschlossen werden.

Die Existenz des all-terminalen Isomers **B** konnte jedoch nicht durch die röntgenographische Untersuchung dokumentiert werden.

Die Bindungswinkel der terminalen Imidogruppen weichen mit $167.0(4)^\circ$ und $167.6(4)^\circ$ leicht von der Linearität der Re-N-C-Achse ab. Die Winkel der Re-N_{term.}-R-Achse sind aber ein nicht so aussagekräftiges Indiz wie die Bindungslängen, um die Stärke des σ, π -Donorverhaltens zu interpretieren.^[96]

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **32**.

| | | | |
|-------------|----------|--------------|----------|
| Re(1)-N(1) | 174.5(5) | N(1)-C(10) | 139.1(7) |
| Re(1)-N(2) | 176.1(5) | N(2)-C(20) | 137.7(7) |
| Re(1)-N(3) | 194.8(5) | N(3)-C(30) | 142.6(7) |
| Re(1)-N(3a) | 195.3(4) | Re(1)-Re(1a) | 272.7(1) |

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel $[\circ]$ von **32**.

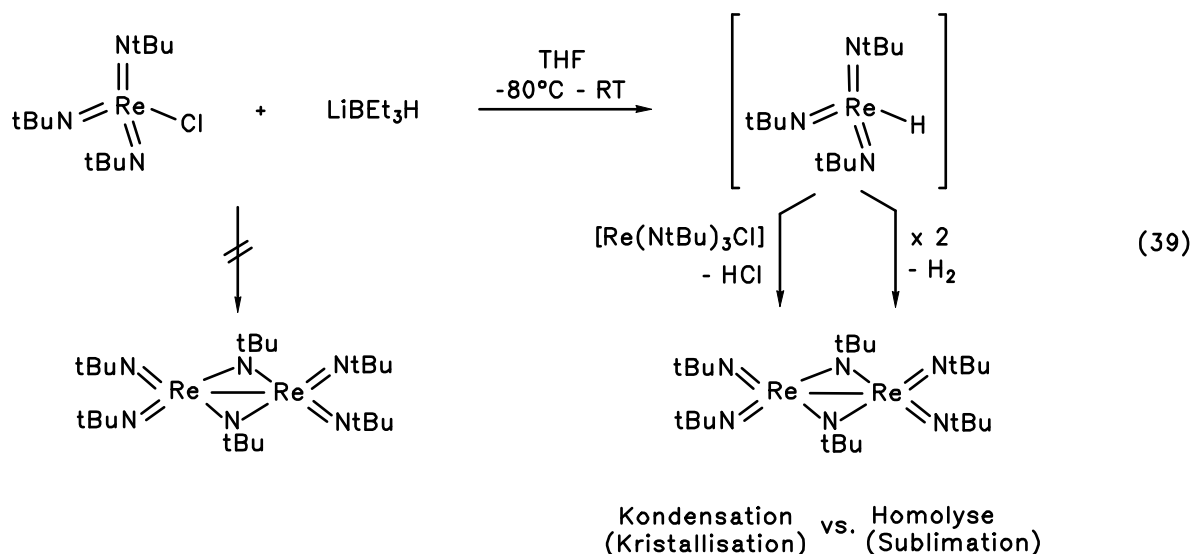
| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|------------|
| Re(1)-N(3)-Re(1a) | 88.70(19) | Re(1)-N(1)-C(10) | 167.0(4) |
| N(3)-Re(1)-N3a | 91.30(19) | Re(1)-N(2)-C(20) | 167.6(4) |
| N(1)-Re(1)-N(2) | 114.1(2) | Re(1)-N(3)-C(30) | 138.3(4) |
| N(1)-Re(1)-N(3) | 114.3(2) | N(1)-Re(1)-Re(1a) | 122.37(16) |
| N(2)-Re(1)-N(3) | 113.1(2) | N(2)-Re(1)-Re(1a) | 123.39(16) |
| N(1)-Re(1)-N(3a) | 109.7(2) | N(3)-Re(1)-Re(1a) | 45.73(13) |

In der Chemie der Rhenium-Komplexe des Typs $[\text{Re}(\text{NR})_3\text{Cl}]$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$) lag das Interesse ebenfalls an der Synthese der hydridosubstituierten Vertreter. Bisher wurde in der Literatur nur von $[\text{Re}(\text{NDip})_3\text{H}]$ berichtet, das durch Protonierung der umgepolten Spezies $[\text{Na}(\text{thf})_2][\text{Re}(\text{NDip})_3]^{[8]}$ gebildet wurde. Mitarbeiter von R.R. SCHROCK setzten das

Imidometallat mit Pyridiniumtriflat um und konnten quantitativ die Hydrid-Spezies erhalten.^[8]

Zur Darstellung von $[\text{Re}(\text{NR})_3\text{H}]$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$) wurde als Syntheseroute die Umsetzung der Chloride mit LiBEt_3H gewählt, die sich im Fall der Halbsandwichverbindungen des Molybdäns und Wolframs als erfolgreich erwies.^[52,54]

Wird $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{Cl}]$ in THF bei -78°C mit LiBEt_3H umgesetzt, bildet sich zunächst eine grüne Lösung, die sich im Laufe der Reaktion nach Braun verfärbt. Wie im Schema 15 gezeigt wurde, wird als grünes Intermediat die radikalische Verbindung $\text{K}[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{Cl}]$ angenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum deutet auf die Bildung von 2 Verbindungen hin. 2 Singulets können anhand der Referenzspektren den terminalen und verbrückenden *tert.* Butyl-Imidoliganden der Verbindung $[\{\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2]$ zugeordnet werden. Das dritte Singulett bei $\delta = 0.98 \text{ ppm}$ ist nicht $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{Cl}]$ zugehörig. Bei der Reaktion werden die Edukte vollständig umgesetzt. Somit kann die Bildung der plausiblen Verbindung $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{H}]$ angenommen werden. Die Integration der Protonensignale ist jedoch bei einem Verhältnis der Substituenten von $(\text{N}t\text{Bu}) : \text{H} = 27 : 1$ ungenau.



Bei dem Versuch beide Verbindungen durch Sublimation voneinander zu trennen, kann nur noch die dinucleare Rheniumverbindung detektiert werden. Gleiches gilt für den Versuch, durch Kristallisation beide Komplexe voneinander zu separieren. Wahrscheinlich läuft eine Reduktion des Metallzentrums unter Abspaltung von H_2 ab. Alternativ kann ebenfalls eine Kondensation in Gegenwart der Base LiBEt_3H , wie in Gleichung (39) dargestellt ist,

stattfinden. Die d¹-d¹-homodinucleare Verbindung stellt das thermodynamisch günstigste Produkt dar.

Die Umsetzung von [Re(NMes)₃Cl] mit dem Hydridübertragungsreagenz verläuft analog. Auch in diesem Fall wird die hydridische Rheniumverbindung als Intermediat diskutiert. Es ist weniger wahrscheinlich, daß LiBEt₃H als Reduktionsmittel fungiert. [Re(NMes)₃H] konnte jedoch nicht als Feststoff isoliert werden. Bei Kristallisationsversuchen die Reaktionsprodukte voneinander zu trennen, kann nur [{Re(NMes)₂(μ-NMes)}₂] erhalten werden.

Da die Reduktion mit LiBEt₃H mit vollständigem Umsatz in sehr guten Ausbeuten abläuft, wurde die Reduktion mit C₈K nicht durchgeführt.

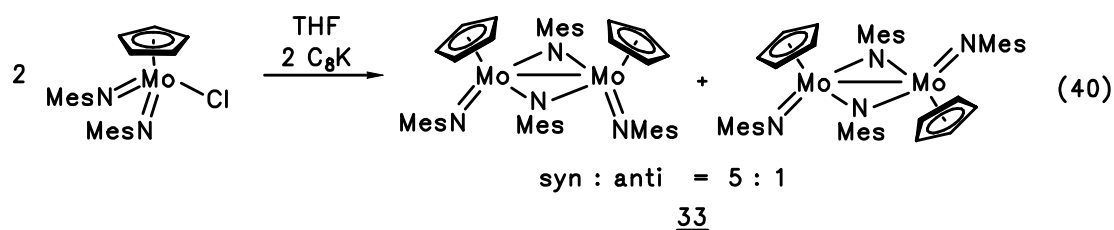
Aufgrund der mißlungenen Synthese von [Re(NR)₃H] (R= *t*Bu, Mes) konnten keine weiteren Versuche zur Umpolung des Imidometallzentrums vorgenommen werden.

4.2 HOMODINUCLEARE IMIDOKOMPLEXE DES MOLYBDÄNS

Von d¹-d¹-Zweikernkomplexen des Typs [{CpM(NAr)(μ-NAr)}₂] (M = Mo, W) wurde bisher mehrfach berichtet.^[124,125,123] Im eigenen Arbeitskreis konnten ebenfalls N-Alkyl-substituierte Vertreter der Art [{CpM(N*t*Bu)(μ-N*t*Bu)}₂] (M = Mo, W) synthetisiert werden.^[46,58]

In der Arbeit von D. RUNGE^[58] wurde die Reduktion der Mesitylimido-Verbindung [CpMo(NMes)₂Cl] untersucht. Dabei lassen die IR-spektroskopischen Befunde darauf schließen, daß eine paramagnetische Zweikernverbindung mit terminalen und verbrückenden Imidoliganden entsteht. Dieses Phänomen ist in der Carbonylchemie für [{CpCr(CO)₃}₂] bekannt. Hier liegen in Lösung stabile Radikale im Gleichgewicht mit der dimeren Verbindung vor, die keine Spinpaarung unter Ausbildung einer Chrom-Chrom-Bindung eingehen.^[127]

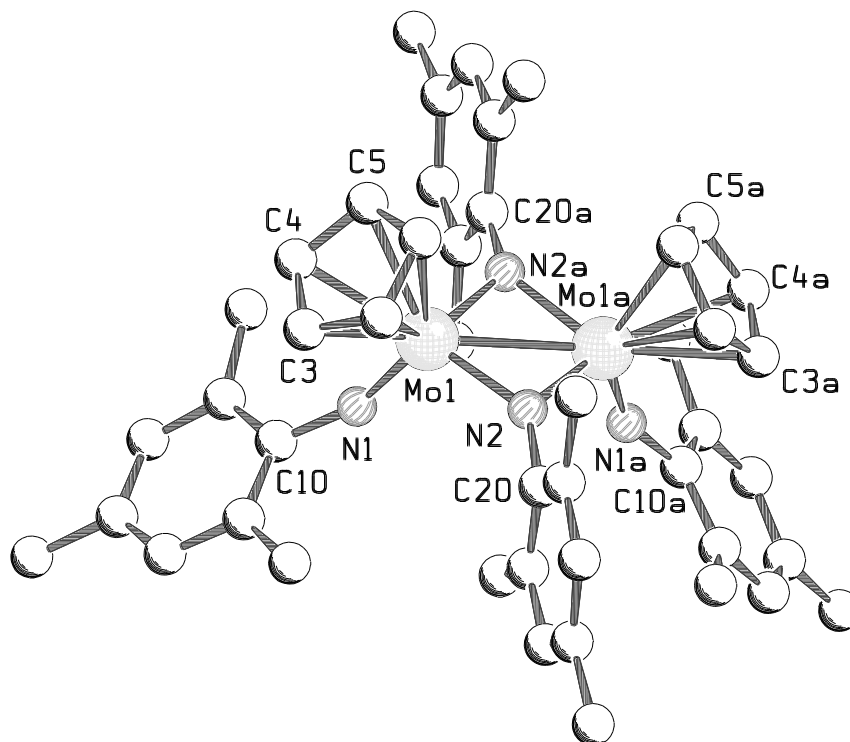
Entsprechend der Synthesevorschrift wurde die Reduktion mit C₈K nachvollzogen.



Aus dem dunkelroten Produktgemisch kann durch Kristallisation aus Hexan ein roter und ein gelber Feststoff isoliert werden. Es handelt sich um Isomere mit *syn*- und *anti*-ständigem Cp-Liganden. Beide Stereoisomere liegen in einem Verhältnis von *syn* : *anti* = 5:1 vor. $[\{\text{CpMo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\}_2]$ ist eine diamagnetische Verbindung. Vermutlich verleiteten paramagnetische Nebenprodukte und Verunreinigungen bei der Reduktion D. RUNGE zu der Annahme, daß $[\{\text{CpMo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\}_2]$ als dimere, nicht spingepaarte Verbindung vorliegt. Beim längeren Lagern der Verbindung bei RT kann aber beobachtet werden, daß der paramagnetische Anteil zunimmt. Die Art der Zersetzung der Zweikernverbindung konnte jedoch nicht aufgeklärt werden.

4.2.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[\{\text{CpMo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\}_2]$ **33** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten Lösung von **33** in Hexan können bei -30°C innerhalb von 4 Wochen rote Einkristalle erhalten werden, die die Durchführung einer Kristallstrukturanalyse ermöglichen. Aus der Lösung fällt das *anti*-Isomer als gelbes Pulver an. Das kristallographisch untersuchte *syn*-Stereoisomer kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c (Nr.: 5). Es befinden sich 4 Moleküle in der Elementarzelle.



SCHAKAL

Abbildung 21: Molekülstruktur von $[\{\text{CpMo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\}_2]$ **33**.

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **33**.

| | | | |
|--------------|----------|-----------|----------|
| Mo(1)-N(1) | 178.0(3) | Mo(1)-X | 209.4 |
| Mo(1)-N(2) | 198.7(3) | Mo(1)C(1) | 240.1(5) |
| Mo(1)-N(2a) | 197.2(4) | Mo(1)C(2) | 239.6(5) |
| Mo(1)-Mo(1a) | 277.2(1) | Mo(1)C(3) | 241.9(4) |
| N(1)-C(10) | 139.4(5) | Mo(1)C(4) | 242.4(5) |
| N(2)-C(20) | 141.9(6) | Mo(1)C(5) | 240.7(5) |

(X ist der Zentroid des Cp-Liganden C(1) bis C(5).)

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **33**.

| | | | |
|-------------------|------------|------------------|------------|
| Mo(1)-N(2)-Mo(1a) | 88.88(15) | N(1)-Mo(1)-N(2) | 108.42(14) |
| N(1)-Mo(1)-N(2a) | 109.18(16) | Mo(1)-N(1)-C(10) | 154.7(3) |
| N(2)-Mo(1)-N(2a) | 90.97(15) | Mo(1)-N(2)-C(20) | 132.4(3) |

Die zur Diskussion herangezogenen homodinuclearen Molybdänkomplexe werden in Tabelle 30 mit ihren wichtigsten Bindungslängen und -winkeln aufgeführt.

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von homodinuclearen Molybdän-Komplexen.

| Komplex | Mo-Mo(A) [pm] | Mo-N _{term.} [pm] | Mo-N _{verbr.} [pm] | Mo-N-Mo(A)[°] |
|--|------------------|-------------------------------|--|--------------------|
| <i>syn</i> - $[\{\text{CpMo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\}_2]$ 33 | 277.2(1) | 178.0(3) | 198.7(3) 197.2(4) | 88.88(15) |
| <i>anti</i> - $[\{\text{CpMo}(\text{NPh})(\mu\text{-NPh})\}_2]$ ^[123] | 271.75(5) | 176.3(3) | 197.5(2) 196.4(2) | 92.8(1) |
| $[\{(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{O})(\mu\text{-NPh})\}_2]$ ^[68] | 269.1(1) | - | 193.1(4) 195.9(4) 194.8(4) 196.1(4) | 87.9(2) 86.7(2) |
| $[\{(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-NPh})\}_2]$ ^[68] | 264.5(1) | - | 196.0(5) | 84.8(3) |
| <i>anti</i> - $[\{\text{CpMo}(\text{N}t\text{Bu})(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2]$ ^[46] | 270.8(2) | 174.4(8) | 196.3(8) | 87.2(3) |

Durch Spiegelung und anschließender C_2 -Symmetrieoperation geht die Molekülhälfte um Mo(1a) aus der Mo(1)-Molekülhälfte hervor. Wie in allen homodinuclearen d¹-d¹-Halbsandwich-Imidokomplexen des Molybdäns liegt **33** im Kristall als pseudotetraedrischer, kantenverknüpfter Koordinationspolyeder mit einem zentralen, planaren [Mo₂(μ-N)₂]-Vierring vor. Die Bindungslänge Mo(1)-Mo(1a) ist mit 277.2(1) pm im Vergleich zu der in *anti*-[CpMo(NPh)(μ-NPh)]₂^[123] mit 271.75(5) pm aufgeweitet. Der analoge Oxo-Imido-Komplex [(η⁵-MeC₅H₄)Mo(O)(μ-NPh)]₂^[68] weist eine noch kürzere Metall-Metall-Bindung (269.1(1) pm) auf. Der verbrückte *tert*-Butylimido-Komplex *anti*-[CpMo(N^{*t*}Bu)(μ-N^{*t*}Bu)]₂^[46] nimmt eine Zwischenstellung mit 270.8(2) pm ein. Die Mo-N-Abstände im Ring liegen mit 197.2(4) pm und 198.7(3) pm zwischen denen einer Molybdän-Stickstoff-Einfach- (ca. 220 pm) und einer Mo-N-Doppelbindung (ca. 185 pm) und sind mit denen von Amidokomplexen vergleichbar. Zum Beispiel weist Komplex [(xylyl)NC(O)Me)₂Mo]₂ Mo-N_{Amido}-Bindungslängen von 214(1) pm, 216(1) pm, 219(1) pm und 220(1) pm auf.^[128] Wie aus der Molekülstruktur von **33** hervorgeht, verteilen die verbrückenden Imidoliganden mit ihrem ausgeprägten π-Donorcharakter ihre sechs Bindungselektronen im Vergleich zu *anti*-[CpMo(N^{*t*}Bu)(μ-N^{*t*}Bu)]₂^[46] nicht symmetrisch auf beide Molybdänzentren. Es ergeben sich somit keine paarweise gleichen Winkel und keine vier identischen Bindungslängen im Vierring. Die terminale Molybdän-Stickstoff-Bindung liegt im typischen Bereich von Imidostickstoff-Abständen mit 178.0(3) pm. Die Referenzkomplexe in Tabelle 30 weisen vergleichbare Bindungslängen auf. Der Bindungswinkel Mo-N(1)-C(10) weicht mit 154.7(3)° jedoch von der für einen Imidoliganden mit Dreifachbindungsanteil^[10] bekannten Linearität ab.

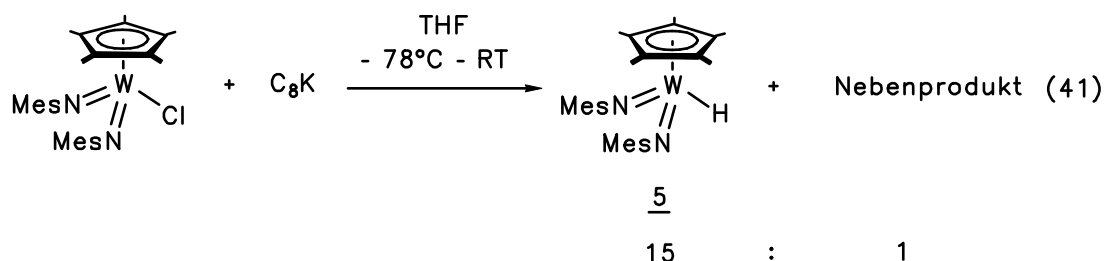
Sämtliche Bindungslängen sind im Vergleich zu den in Tabelle 30 aufgeführten Komplexen aufgeweitet. Da der Abstand zwischen beiden Metallen um rund 5 pm verlängert ist, resultiert ein ebenfalls größerer Mo(1)-N(2)-Mo(1a)-Winkel mit 88.88(15)°. Wie im Fall des [{Re(NMes)₂(μ-NMes)]₂-Dimers **32** wird ein Winkel [Mo-(μ-N)-Mo] gefunden, der noch innerhalb der Toleranz des Grenzwertes (94°) liegt, um eine Metall-Metall-Bindung zu in Betracht zu ziehen.

Aus den Daten der Kristallstrukturanalyse kann abgeleitet werden, daß sich die Verbindung **33** mit ihren Bindungslängen und -winkeln an der Grenze einer Molybdän-Zweikernverbindung befindet, für die eine Spinpaarung der d¹-Metallradikale formuliert werden kann.

4.3 HOMODINUCLEARE IMIDOKOMPLEXE DES WOLFRAMS

Bei den Reaktionen von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ mit verschiedenen Übergangsmetall-Elektrophilen wurden Reaktionsprodukte erhalten, die auf Redoxprozesse schließen lassen. Als Oxidationsprodukt der Wolframverbindung wurde stets $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ erhalten. Vor dem Hintergrund der Ergebnisse, die zur Reduktion der Mesitylimido-substituierten Verbindungen der Metalle Rhenium und Molybdän erhalten wurden, sollte die Reduktion von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ mit C_8K nachvollzogen werden. Durch den nochmals erhöhten sterischen Anspruch des Komplexfragmentes (Cp^* versus Cp) muß die Bildung von stabilen d^1 -Metallradikalen in Betracht gezogen werden.

Wird bei -78°C $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ mit C_8K in THF umgesetzt, kann beim langsamen Erwärmen auf RT eine Orangefärbung der Lösung beobachtet werden. $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ wurde anhand der charakteristischen chemischen Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum als Hauptprodukt identifiziert. Die zweite Verbindung weist ein Integrationsverhältnis von 15 : 12 : 6 : 4 auf, das einem Komplex der Zusammensetzung $[\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\}_2]$ zugeordnet werden kann. Diese Verbindung wird aber nur in geringem Maß gebildet. Die Separierung von der Hydridverbindung durch Kristallisation gelang nicht.



Im Massenspektrum des Produktgemisches sind zwar Peaks, deren m/z -Verhältnis größer als die Molmasse von $\text{M}^+ = [\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ ist, vorhanden, jedoch kann weder die Bildung der Zweikernverbindung $[\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\}_2]$ dokumentiert, noch Verbindungen wie beispielsweise $[\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2(\mu\text{-O})\}_2]$ ausgeschlossen werden, die ebenfalls mit den ^1H -NMR-Befunden im Einklang stehen würde.

4.4 HOMODINUCLEARE IMIDOKOMPLEXE DES NIOBS UND TANTALS

In der Chemie der *tert.*-Butyl-Imidokomplexe der Metalle Niob und Tantal gelang es S. SCHMIDT^[45] unter anderem $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) zu homodinuclearen d^1-d^1 -Komplexen zu reduzieren. Die zunächst aus den bei RT erhaltenen NMR-Spektren abgeleitete Struktur $[\{\text{Cp}_2\text{M}(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2]$ mit 4 äquivalenten $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Liganden erwies sich überraschenderweise in der Festkörperstruktur für $\text{M} = \text{Ta}$ als ein unsymmetrischer d^1-d^1 -Zweikernkomplex. Beide Imidobrückenliganden drängen durch Ausbildung von zwei π -Bindungen einen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Rest unter Verlust zweier π -Bindungen in die $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Koordination. Diese ungewöhnliche Bindungssituation zeigt die Grenzen des Isolobalmodells auf.

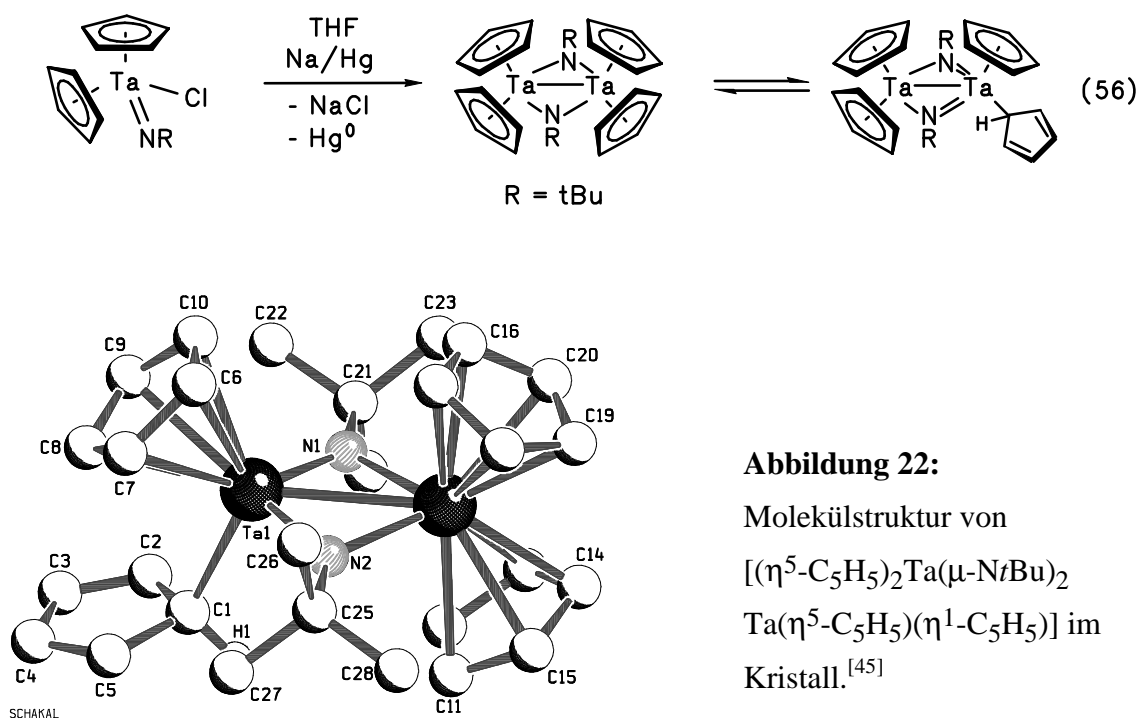


Abbildung 22:

Molekülstruktur von
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ im
 Kristall.^[45]

Die Aufgabe bestand darin, durch VT-NMR-Messungen die zu erwartende Dynamik dieser Bindungssituation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ für $\text{M} = \text{Nb}$ nachzuweisen. Zur Synthese der d^1-d^1 -homodinuclearen Niobverbindung wurde $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ mit C_8K in Toluol reduziert. Nach 48 h Reaktionszeit wird nach der Aufarbeitung ein orangebrauner Feststoff isoliert. Bei Raumtemperatur weist das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung ein Singulett bei $\delta = 0.96$ ppm für die Methylprotonen der *tert.*-Butylimidogruppe sowie ein Signal bei 5.54 ppm für die 4 äquivalenten Cp-Reste im Verhältnis von 18 : 20 auf.

Messungen im Hoch- und Tieftemperaturbereich ($173\text{ K} \leq T \leq 373\text{ K}$) führten jedoch zu keiner beobachtbaren Verbreiterung oder Separierung der Resonanzsignale in den ^1H -NMR-Spektren. Somit kann der Niobverbindung die Strukturformel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\mu\text{-NtBu})_2]$ zugeordnet werden.

Daher muß einerseits durch Tieftemperaturmessungen untersucht werden, ob für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\mu\text{-NtBu})_2\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ in den ^1H -NMR-Spektren eine zu erwartende Moleküldynamik zu beobachten ist. Andererseits kann nur durch eine Kristallstrukturanalyse die vorhandene Koordination der homodinuclearen Niobverbindung bewiesen werden.

Die Bildung von homodinuclearen Imidoverbindungen zeigt eine weitere Facette in der Verwandtschaftsbeziehung zu Carbonylkomplexen auf. Im Unterschied zu den Carbonylverbindungen wirkt jedoch der an das Stickstoffatom des Imidoliganden gebundene Organylrest auf die Struktur- und Bindungsverhältnisse der Zweikernkomplexe ein. Der Mesitylimidoligand steht mit seinem sterischen Anspruch zwischen der $\{2,6\text{-}(i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\}$ - und der $\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\}$ -substituierten Imidofunktion. Dies wird besonders bei den zweikernigen Komplexen des Rheniums deutlich. Hier werden temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen terminal/verbrückenden und all-terminalen Stereoisomeren vorgefunden. Strukturelle Daten unterstützen weiterhin diese Mittelstellung des Liganden.

Andererseits ist das Metallzentrum entscheidend für die Geometrie der Imidokomplexe. Dies wurde für die homodinuclearen Verbindungen der Metalle der 5. Nebengruppe gezeigt, bei denen die *tert.*-Butylimidofunktion in unterschiedlicher Weise die Koordination der Cyclopentadienylliganden beeinflusst.

KAPITEL III

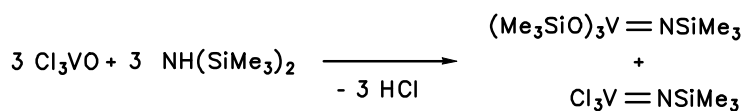
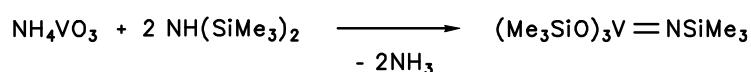
DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT VON N-TRIMETHYLSILYL-IMIDOKOMPLEXEN DES NIOBS UND TANTALS

1 KENNTNISSTAND

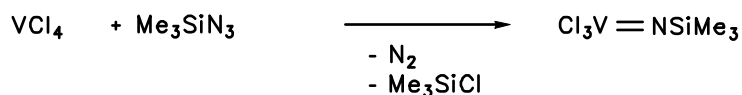
1.1 N-SILYLIMIDO-KOMPLEXE DES VANADIUMS, NIOBS UND TANTALS

Trimethylsilylimido- bzw. Bis(trimethylsilyl)amido-substituierte Komplexe der Elemente der 5. Nebengruppe sind schon lange bekannt und existieren in breiter Vielfalt und Vielzahl.

Die erste Silylamido-Verbindung des Vanadiums wurde durch H. BÜRGER, O. SMREKAR und U. WANNAGAT im Jahre 1964 publiziert.^[129] Die ersten Silylimido-Vertreter $[V(NSiMe_3)(OSiMe_3)_3]$ sowie $[V(NSiMe_3)Cl_3]$ wurden durch F. BECKER^[130] und A.-F. SHIHADA sowie K. DEHNICKE^[131] durch Umsetzung von Vanadium-Oxo-Verbindungen mit Hexamethyldisilazan dargestellt.

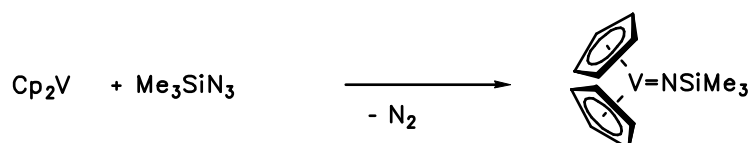


Neben der Verwendung von Aminen zur Einführung der Silylimidofunktion ist vor allem die oxidative Addition von Me_3SiN_3 an ein niedervalentes Metallzentrum eine gängige Synthesemethode. Auf diesem Weg erschließt sich alternativ durch Umsetzung von VCl_4 mit Me_3SiN_3 der Zugang zu $[V(NSiMe_3)Cl_3]$.^[84]



Durch die Variation der Halogen- und Alkoxy-Liganden sowie durch verschiedene Reste R am Silicium ist die Mannigfaltigkeit der Vanadium(silylimido)-Verbindungen gegeben.^[132]

Cyclopentadienyl-substituierte Trimethylsilylimido-Vanadiumverbindungen wurden erstmals in Arbeiten von N. WIBERG publiziert.^[133] Die Methode der Wahl stellt die oxidative Addition von Me_3SiN_3 an Vanadocen dar.



Durch strukturelle Untersuchungen ist bekannt, daß $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{NSiMe}_3)]$ eine sehr kurze V-N-Bindung von 166.5 pm aufweist. Des weiteren spricht die stark lineare Silylnitren-Vanadium-Achse (Winkel V-N-Si = 178°) und eine im Einfachbindungsbereich^[134] liegende N-Si-Bindung von 173.6 pm für eine starke Wechselwirkung des Imidoliganden mit dem Übergangsmetallzentrum. Beide Argumente lassen es gerechtfertigt erscheinen, eine Dreifachbindung zwischen Vanadium und Stickstoff zu diskutieren.

In der nachstehenden Abbildung sind verschiedene Folgereaktionen von $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{NSiMe}_3)]$ dargestellt. Darin sollen die Reaktivität der Verbindung sowie die Schwierigkeiten aufgrund geringster Abweichungen von der Stöchiometrie in der Synthese der Halbsandwich-Imidoverbindung dokumentiert werden.

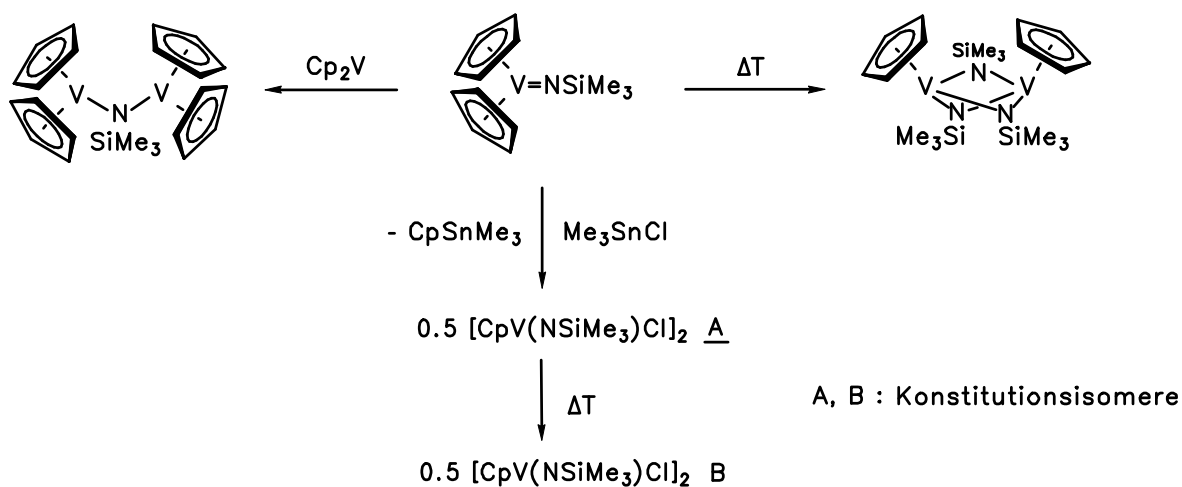
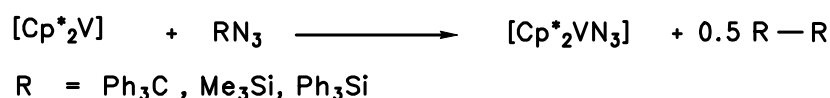


Abbildung 23: Reaktivität von $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{NSiMe}_3)]$.^[133]

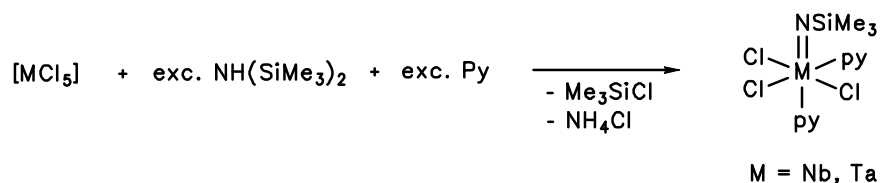
Die zu den Nitrenkomplexen $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{NSiMe}_3)]$, $[\text{CpVX}(\text{NSiMe}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3$) und $[\{\text{CpV}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2]$ analogen Hydrazidokomplexe sind durch die Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{V}]$ mit Bis(trimethylsilyl)diazonen unter Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{V}\{\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ synthetisch zugänglich. Ihre Folgechemie ist ebenfalls gut untersucht.^[133,135]

Das Cp^* -substituierte Vanadocen $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$ geht mit sterisch gehinderten Aziden, wie z.B. Ph_3CN_3 , Me_3SiN_3 oder Ph_3SiN_3 nur die radikalische Addition zur Azidovanadium-Verbindung ein.^[91]



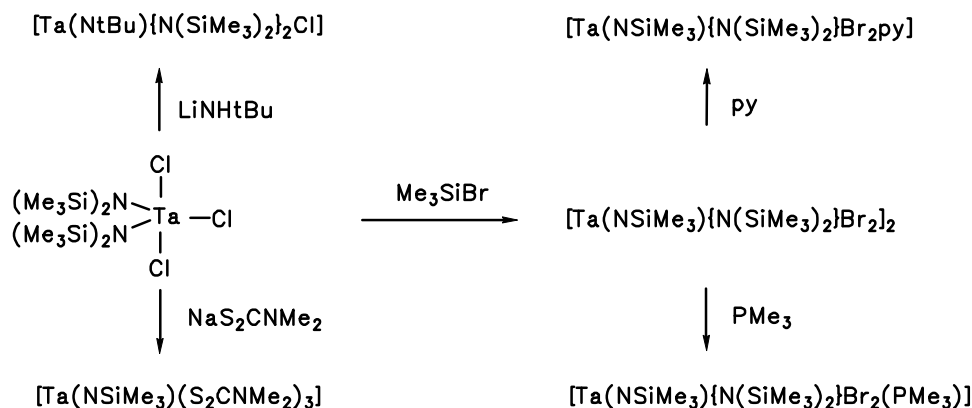
Von den schwereren Homologen des Vanadiums sind ebenfalls zahlreiche Silylimidokomplexe bekannt. Eine Kurzmitteilung von J.R. DILWORTH^[136] beschreibt erstmals die Bildung von $[\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{L} = \text{thf}, \text{PR}_3$, R nicht näher bestimmt) durch die Reaktion der Pentachloride MCl_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit Tris(trimethylsilyl)amin in Gegenwart von THF oder einem tertiären Phosphan als Coligand L . In dem Artikel werden aber keinerlei Aussagen zur Syntheseführung und Charakterisierung der Produkte getroffen.

In der Arbeitsgruppe um N.M. DOHERTY^[137] wurden durch Umsetzen der Pentachloride des Niobs und des Tantals mit Hexamethyldisilazan die ersten Trimethylsilylimido-Metallkomplexe synthetisiert, die durch Umsetzungen mit Pyridin und Pyridinderivaten als monomere oktaedrische Imido-Chloro-Komplexe stabilisiert werden. Sie sind wichtige Edukte für weitere Substitutionsreaktionen an der Chloro-Funktionalität.



Die analogen *tert.*-Butyl-Imidokomplexe $[\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ der Metalle Niob und Tantal^[138] stellen wichtige Edukte zur Synthese von Halbsandwich- und Metallocenverbindungen dar.^[139]

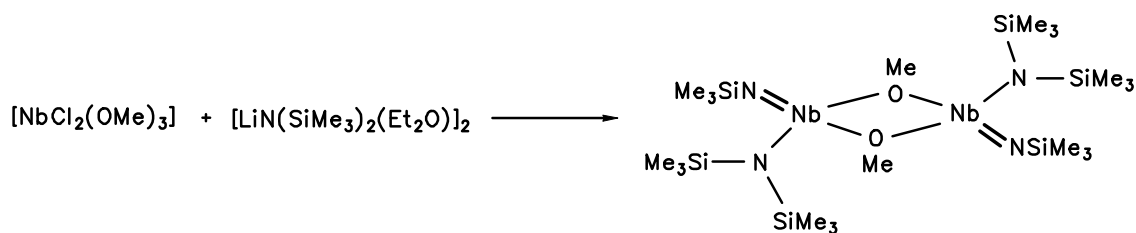
Die Gruppe um M.B. HURSTHOUSE^[140] untersuchte die Reaktivität von Bis(trimethylsilyl)amido-trichlorotantal und fand Zugang zu verschiedenen Trimethylsilyl-Imidokomplexen, was im folgenden Schema verdeutlicht ist.



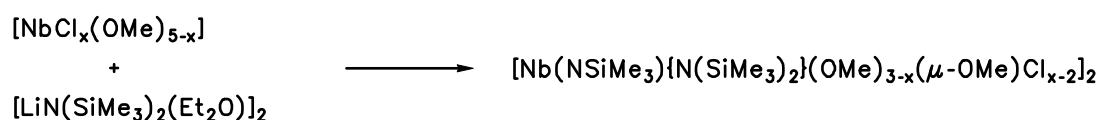
Schema 16: Darstellung von verschiedenen Tantal(trimethylsilylimido)-Komplexen.

Die Verbindung $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Br}_2]_2$ ist kristallstrukturanalytisch untersucht worden und dient als Referenz zu den in dieser Arbeit beschriebenen, eigens synthetisierten und strukturell untersuchten Komplexen, um die Ta-NSiMe₃-Bindung zu diskutieren und das Metallzentrum zu charakterisieren.

Die Arbeitsgruppe um A. OTERO^[141] konnte durch die Umsetzung von $[\text{NbCl}_3(\text{OMe})_2]$ mit $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Et}_2\text{O})]_2$ einen alkoxyverbrückten, zweikernigen Trimethylsilylimido-Niobkomplex synthetisieren und strukturell untersuchen.

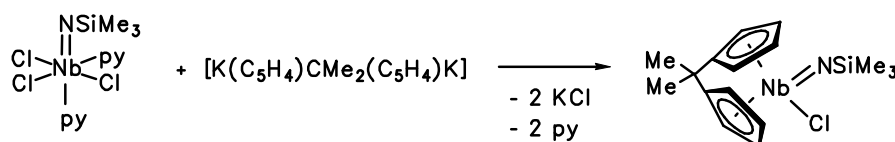


Je nach Wahl der Stöchiometrie der Edukte können verschiedene Alkoxy-, Amido- und Imido-substituierte Nb(V)-Komplexe dargestellt werden.

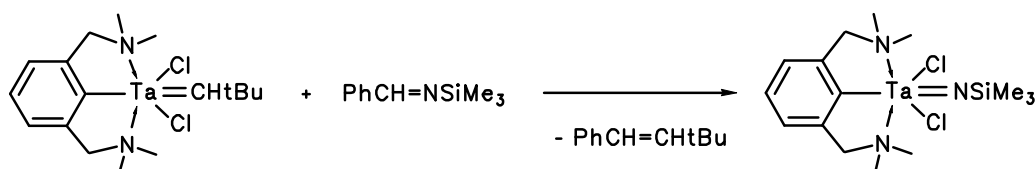


Komplexe für $x=3$ und $x=2$

Cyclopentadienyl-substituierte Silylimidokomplexe des Niobs und Tantals sind kaum literaturbekannt. Erst kürzlich berichtete die Arbeitsgruppe um M.L.H. GREEN^[142] über die Synthese von Ansa-metalloccen-Imidoverbindungen des Niobs. Dabei wurde als Edukt die von N.M. DOHERTY^[137] synthetisierte Verbindung $[\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ gewählt. Der gewünschte, diamagnetische Komplex konnte über Alkalisalzeliminierung erhalten werden.



Ein in zweifacher Hinsicht interessanter Artikel wurde von G. VAN KOTEN^[143] in Zusammenarbeit mit anderen Arbeitskreisen veröffentlicht, der sich mit der Reaktivität eines Tantalalkyiden-Komplexes beschäftigt. Zum einen ist an dem Metallzentrum ein monoanionischer, 3-zähliger, 6-Elektronen-Donorligand koordiniert, der in Beziehung zum η^5 -Cyclopentadienyl-Ligand gesetzt wird. Ausgehend von der alkyldensubstituierten Verbindung wird zum anderen die Silylimidofunktion durch Metathese eingeführt.



Dieser Weg dokumentiert eine weitere Synthesealternative zu den bereits vorgestellten Möglichkeiten, die in breiter Vielzahl für die Darstellung von Imidokomplexen existieren.

1.2 N-ORGANOIMIDO-KOMPLEXE DES NIOBS UND TANTALS

Die Anzahl literaturbekannter N-Organimidokomplexe des Niobs und Tantals ist im Vergleich zu den N-Silylimido-Komplexen weitaus größer.

In den dargestellten Komplexen sind die Metalle bestrebt, die höchste Oxidationsstufe +5 auszubilden. Die starken σ, π -Donorliganden $[\text{NR}]^{2-}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{SiMe}_3$) stabilisieren die d^0 -Elektronenkonfiguration am Metallzentrum.^[24,110] Die d^0 -Niob- und Tantalimidokomplexe können zum einen tetraedrisch koordiniert sein. Für eine derartige Anordnung sind starke Donorliganden notwendig. Als Coliganden werden meist

Amido-Substituenten verwendet. In Abbildung 24 sind einige Beispiele wiedergegeben. **A**, **B** und **C** sind durch Thermolyse der homoleptischen Amido-Komplexe $[\text{Nb}\{\text{N}(\text{Me})(n\text{Bu})\}_5]^{[144]}$ und $[\text{M}(\text{NEt}_2)_5]^{[145]}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) bzw. **D** durch Umsetzung von $[(\text{NbCl}_5)_2]$ mit $\text{Li}[\text{NMe}_2]$ und $\text{Li}[\text{NH}t\text{Bu}]$ erhältlich.

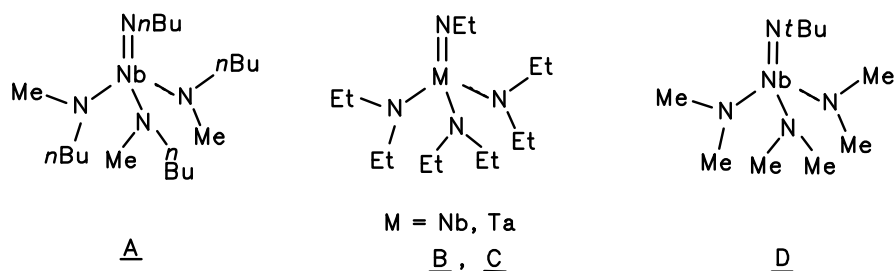
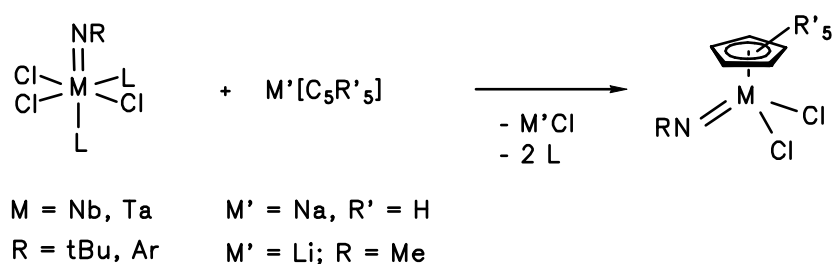
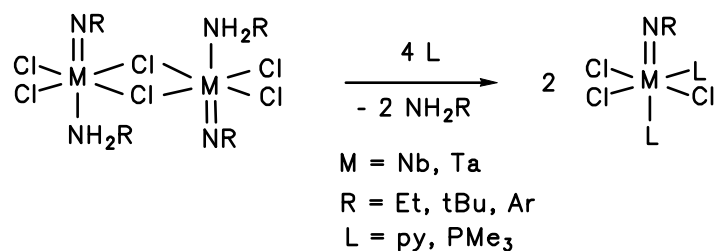


Abbildung 24: Tetraedrisch koordinierte Niob- und Tantalorganylimido-Komplexe.

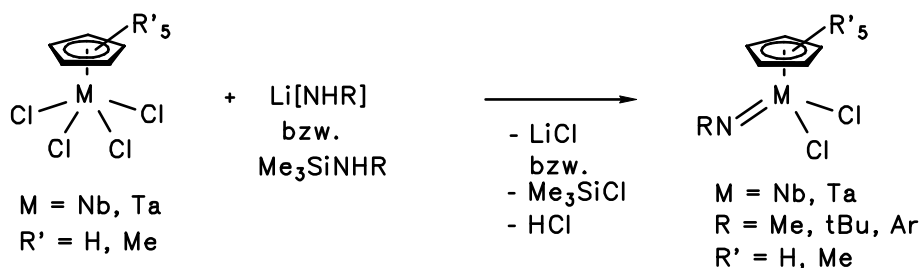
Eine Vielzahl pseudotetraedrisch koordinierter Halbsandwichkomplexe existiert für die elektronenarmen, hochvalenten Niob- und Tantal Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), da sie neben dem Imidoligand durch den starken 6-Elektronendonator $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$) sterisch und elektronisch abgesättigt werden. Derartige Verbindungen sind in relativ guten Ausbeuten via Alkalisalzeliminierung durch Umsetzung von Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_3\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ar}$ etc.) mit $\text{M}'[\text{C}_5\text{R}'_5]$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_2]^{[139,45,146]}$ zu synthetisieren. Die folgende Gleichung zeigt eine allgemeingültige Syntheseroute zu verschiedenen substituierten o.g. Komplexen.



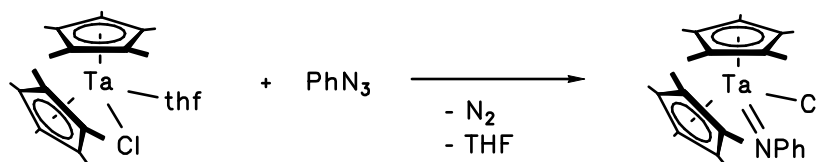
Die monomeren oktaedrisch-koordinierten Eduktkomplexe, $[\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_3\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{R} = \text{Et}^{[147]}$, $t\text{Bu}^{[148,149,138]}$, $\text{Ar}^{[150]}$ etc.) sind durch die Spaltung der über Chlorbrücken eckenverknüpften Oktaeder $[\{\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})(\text{NH}_2\text{R})\}_2]$ mit einem stärkeren σ -Donor L wie $\text{L} = \text{PMe}_3$, py und py -Derivate, THF oder DME erhältlich.



Eine häufiger genutzte Syntheseroute zu diesen Halbsandwich-Organylimido-Komplexen geht von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MCl}_4]$ ^[151,152] ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$; $\text{R} = \text{H, Me}$) aus, die mit silylierten Aminen oder Lithiumamiden unter Erhalt der entsprechenden Imidofunktion umgesetzt werden. Diese Methode wird zum Beispiel für die Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$; $\text{R} = \text{Me}$,^[153] tBu ,^[153] Ar ^[146,153], $\text{R}' = \text{H, Me}$) genutzt.



Im Vergleich zu den analogen N-Silylimido-Halbsandwich-Komplexen wurde die oxidative Addition von Organylaziden an d^2 -konfigurierte Komplexe des Typs $[\text{Cp}^{(*)}_x\text{MCl}_{3-x}]$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$; $x = 1, 2$) als Syntheseroute weit weniger verwendet. Auf diesem Weg wurden jedoch vereinzelt auch Arylimidokomplexe synthetisiert, wie am Beispiel der Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{TaCl}(\text{thf})]$ mit PhN_3 gezeigt werden soll.^[154]



Durch Substitutionsreaktionen an der Chlorfunktion kann eine Vielzahl von weiteren Halbsandwich-Imidokomplexen erhalten werden. In diesem Kenntnisstand wird der Schwerpunkt auf die Halbsandwich-Organylimidokomplexe des Niobs und Tantals gelegt. Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Carben-, Tp- oder Tp*-substituierte Organylimidokomplexe wurden mannigfaltig synthetisiert und in der Literatur beschrieben.^[110]

2 AUFGABENSTELLUNG

Aufbauend auf den Erfahrungen in der Chemie der höhervalenten *N-tert.*-Butyl-Metallimide $[M\equiv N-CR_3]^{[45],[139]}$ sollten Syntheserouten zu den homologen, weit weniger gut untersuchten *N*-Silyl-Metallimiden $[M\equiv N-SiR_3]$ ($M = Nb, Ta$) erarbeitet werden.

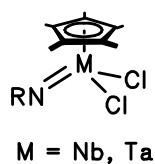
Vor dem Hintergrund bekannter *tert.*-Butyl-Imidometallkomplexe sollte systematisch der Heteroatomeinfluß (C versus Si) auf die σ, π -Donorstärke des Stickstoffliganden herausgestellt werden. Dies ist durch den direkten Vergleich von NMR-spektroskopischen Daten analoger Verbindungen möglich. Zum anderen ist die Diskussion von Bindungslängen und Bindungswinkeln anhand vorliegender Röntgenstrukturanalysen ein wichtiges Kriterium, um Aussagen über die elektronischen Veränderungen am Metallzentrum zu treffen.

Weiterhin gilt es, Folgereaktionen der Trimethylsilylimido-substituierten Komplexe zu untersuchen und anhand der Ergebnisse weitere Gemeinsamkeiten oder Unterschiede zu den *tert.*-Butyl-substituierten Vertretern herauszuarbeiten.

3 SYNTHESEPLANUNG

In der folgenden Abbildung sind beide Komplextypen dargestellt, anhand derer der Heteroatomeinfluß an der Imidofunktion diskutiert werden soll.

Imidometall-Komplexe
des Halbsandwich-Typs



$R = CMe_3$
versus
 $R = SiMe_3$

Imidometall-Komplexe
des Metallocen-Typs

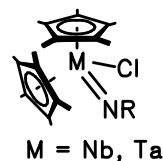
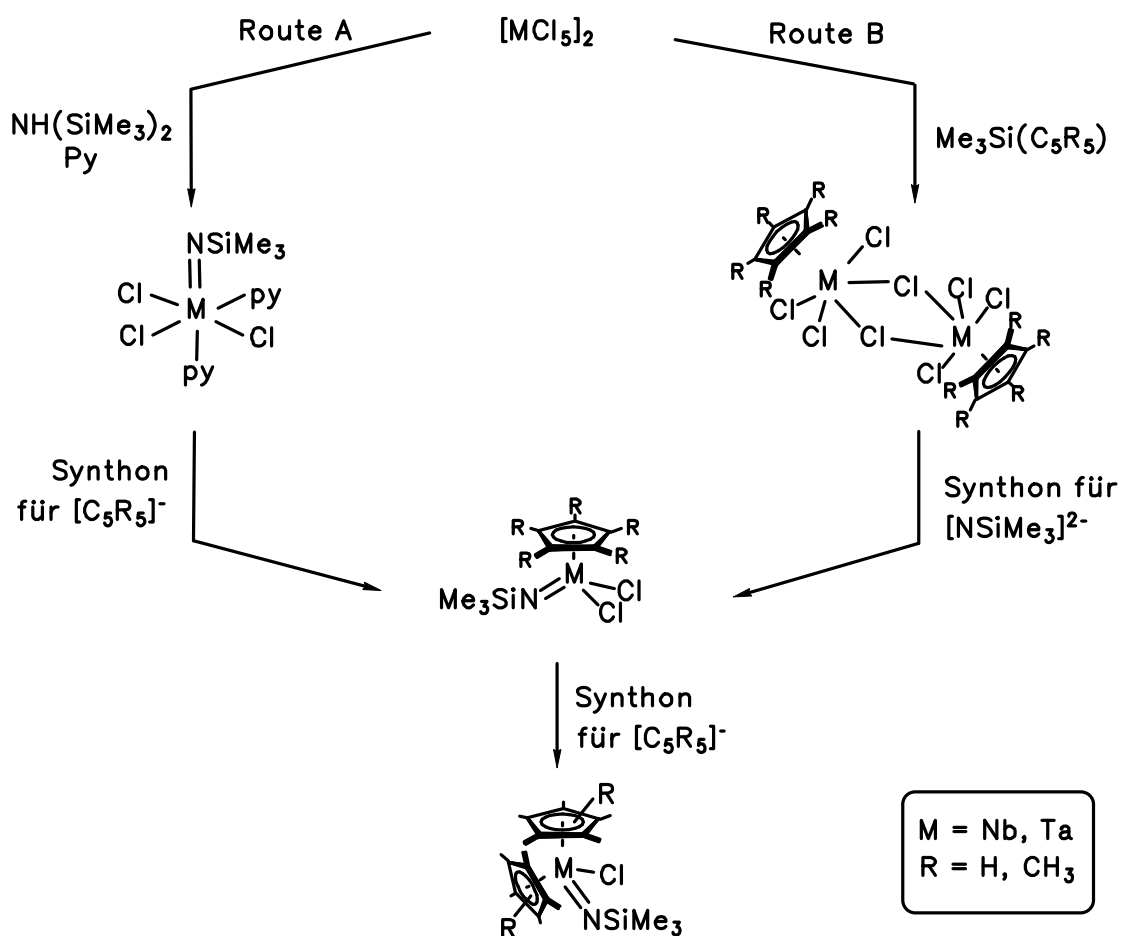


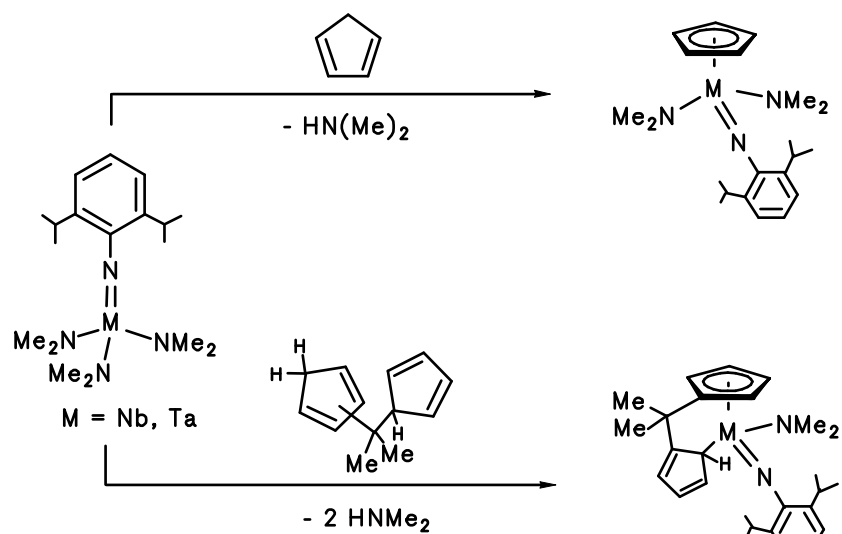
Abbildung 25: *N*-Trimethylsilylimido-substituierte Halbsandwich- und Metallocenkomplexe des Niobs und des Tantals als Syntheseziel.

Vor dem Hintergrund der gelungenen Synthesen der *tert.*-Butyl-Imidoverbindungen via Alkalisalzeliminierung sollten die bewährten Startverbindungen auch im Fall der Me_3Si -substituierten Verbindungen zum Erfolg führen. Folgendes Schema erläutert das Synthesekonzept:



Schema 17: Syntheseplanung: 2 Routen zur Darstellung von Halbsandwich- und Metallocen(N-trimethylsilylimido)-Komplexen via Alkalisalzeliminierung.

Neben der oben beschriebenen Alkalisalzeliminierung ist auch die Aminkondensation eine gängige Methode, einen Cyclopentadienyl-Liganden an das Metallzentrum zu koordinieren. Mitarbeitern von W.A. HERRMANN^[155] gelang durch die äquimolare Umsetzung von $[\text{M}(\text{NDip})(\text{NMe}_2)_3]$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$) mit protischen Liganden wie C_5H_6 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_7$ die Darstellung von Halbsandwich- und Ansametallocen-Komplexen. Diese Umsetzungen können als alternative Synthesewege in Betracht gezogen werden.



Schema 18: Darstellung von Halbsandwich- und Ansametalloen-Imidometallkomplexen via Aminkondensation.

Neben der Alkalisalzeliminierung und Aminkondensation ist auch die oxidative Addition von Me_3SiN_3 an d^2 -konfigurierte Cyclopentadienyl-Metallkomplexe des Niobs und des Tantal denkbar. Diese wurde jedoch in der Syntheseplanung nicht berücksichtigt.

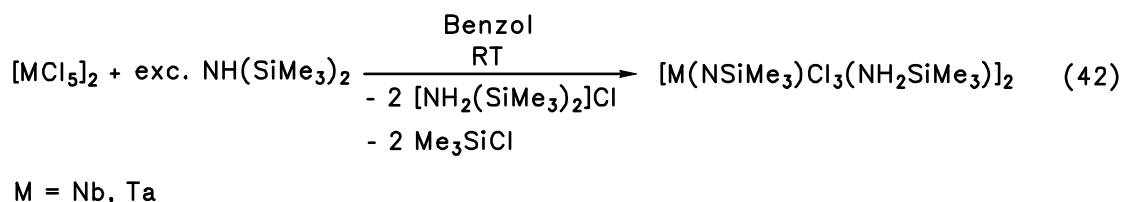
4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

4.1 N-TRIMETHYLSILYLIMIDO-HALBSANDWICH-KOMPLEXE VOM TYP $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)

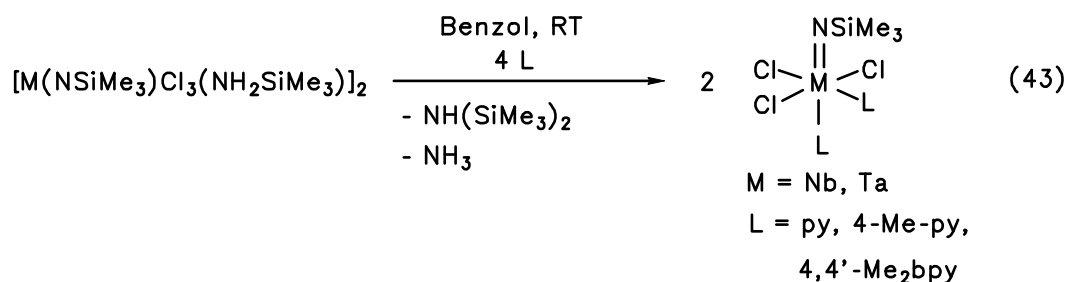
Die Umsetzung von $[\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_3\text{L}_2]$ ($\text{R} = t\text{Bu}$,^[139] Ar ^[146]; $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit dem Cyclopentadienid-Anion $\text{M}'[\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5]$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ wurde erfolgreich beschrieben und dokumentiert (Route A in Schema 17).^[45] In Analogie wird das Synthesekonzept auf die NSiMe_3 -Imidokomplexe übertragen.

4.1.1 ROUTE A: SALZELIMINIERUNG MIT SYNTHONEN FÜR DAS $[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5]^-$ -ANION ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)

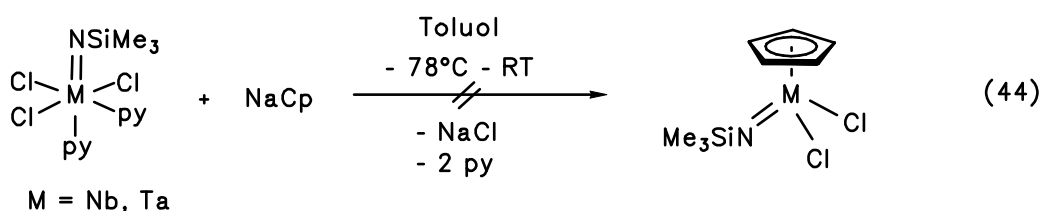
Gemäß der Synthesevorschrift von N.M. DOHERTY^[137] wurden die Bispyridinaddukte $[\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) synthetisiert. Ausgehend von den Pentachloriden beider Metalle werden mit einem Überschuß Hexamethyldisilazan dimere Imidotrichloro-Aminaddukte dargestellt.



Stärkere 2 Elektronendonoren wie Pyridin und seine Derivate spalten die dimere Einheit unter Substitution des im freien Zustand instabilen Silylamins „ Me_3SiNH_2 “ als Ligand. Es werden die Imidokomplexe des Typs $[\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) erhalten, die als Edukte für weitere Funktionalisierungen am Metallzentrum dienen.

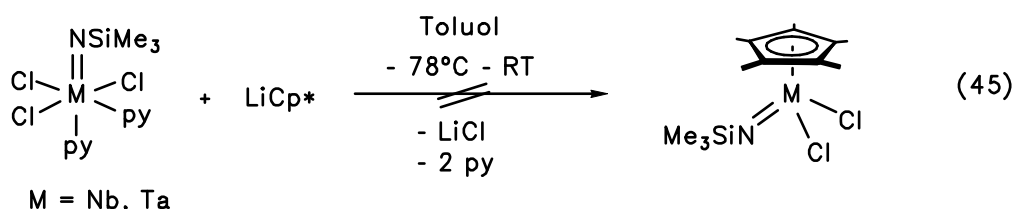


Wird $[M(NSiMe_3)Cl_3(py)_2]$ ($M = Nb, Ta$) in Et_2O oder THF umgesetzt, können lediglich Zersetzungsprodukte erhalten werden. Die Reaktion in Toluol, einem Lösungsmittel, in dem der Single-Electron-Transfer (SET) zurückgedrängt wird, führt ebenfalls nicht zur Bildung von $[CpM(NSiMe_3)Cl_2]$. Statt dessen wird die Bildung von $[Cp_2Nb(NSiMe_3)Cl]$ **38** und nicht umgesetztes Edukt NMR-spektroskopisch beobachtet.



Die Verwendung von milderen C_5H_5 -Transfer-Reagenzien wie Me_3SiCp oder $TiCp$ führen bei Umsetzungen in Toluol oder THF bei RT ebenfalls zu einem Produktgemisch mit paramagnetischem Anteil.

Versuche, die Pentamethylcyclopentadienyl-Analoga zu synthetisieren, verliefen ähnlich erfolglos. Bei der Zugabe von THF oder Toluol zu dem auf -78°C abgekühlten Feststoffgemenge von $[M(NSiMe_3)Cl_3(py)_2]$ ($M = Nb, Ta$) und $LiCp^*$ tritt sofort Schwarzfärbung ein, ausgelöst durch eine Redoxreaktion.



Die Halbsandwichverbindungen, die in Gleichung (3)^[5] und (4)^[139] dargestellt sind, sind im Fall der *tert.*-Butyl-substituierten Vertreter leicht zugänglich. M.L.H. GREEN^[142] berichtet, daß sich die Verwendung lithierter Reagenzien mindernd auf die Ausbeute bei der Darstellung von Ansametalocen-Silylimidokomplexen auswirkt. Des weiteren stellen die Arbeitskreise um A. OTERO^[156] und M.L.H. GREEN^[157] eine deutliche Ausbeuteverringern in Reaktionen mit Silylimidoverbindungen gegenüber Umsetzungen der *tert.*-Butylanaloga fest. Hierbei wird eine verminderte σ, π -Donorfähigkeit der Silylimido- im Vergleich zur *tert.*-Butylimido-Funktion, die das System für Redoxreaktionen anfällig macht, diskutiert.

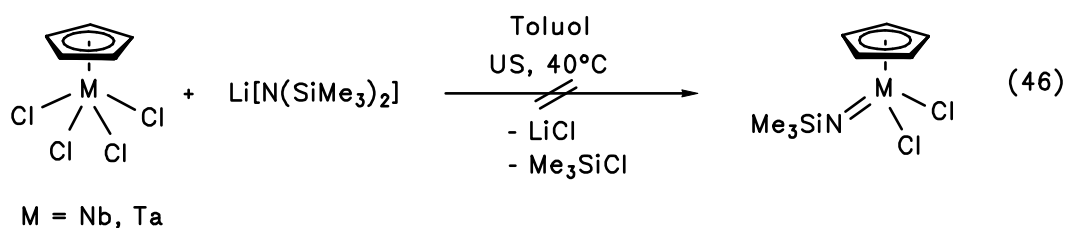
Umsetzungen mit milderen Cp*-Übertragungsreagenzien wie Me₃SiCp* in Toluol bei RT und anschließendem Erwärmen auf 70°C führten ebenfalls nur zu Redoxreaktionen.

NaCp oder LiCp* verhalten sich gegenüber [M(NSiMe₃)Cl₃(py)₂] (M = Nb, Ta) als Reduktionsmittel. Eine Erklärung für das Scheitern dieser Synthesestrategie könnte die Bildung von nichtstabilisierten Zwischenstufen sein. Bei der Reaktion findet ein Haptizitätswechsel des Cp-Liganden von der η¹-Koordination des [C₅H₅]-Liganden über die η³-Koordination hin zur η⁵-Koordination, in der erst der Cp-Rest als 6-Elektronendonator fungiert, statt, der möglicherweise den Weg zur Bildung von Zersetzungsprodukten eröffnet. Es müssen demzufolge andere Strategien gewählt werden, um die gewünschten Komplexe des Typs [Cp^(*)M(NSiMe₃)Cl₂] (M = Nb, Ta) zu synthetisieren.

4.1.2 ROUTE B: SALZELIMINIERUNG MIT SYNTHONEN FÜR DAS [NSiMe₃]²⁻-DIANION

Als alternative Synthesestrategie wurden die Cp und Cp*-substituierten Tetrachlorokomplexe beider Metalle^[151,152] mit silylierten Aminen und Amiden umgesetzt.

Wird [CpMCl₄] (M = Nb, Ta) mit Li[N(SiMe₃)₂] in Toluol bei RT unter Behandlung mit Ultraschall zur Reaktion gebracht, können weder die Niob- noch die Tantalverbindung der Formel [CpM(NSiMe₃)Cl₂] (M = Nb, Ta) erhalten werden. Es liegt neben einem nicht näher charakterisierten Produktgemisch noch unverbrauchtes Edukt vor.



Weder durch Veränderung der Stöchiometrie, der Dauer der Ultraschallbehandlung noch durch die Erhöhung der Temperatur auf 80°C kann eine vollständige Umsetzung erreicht werden. Eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation des entstandenen Reaktionsgemisches, in dem stets noch Edukt [CpMCl₄] vorhanden ist, scheiterte. Hierbei kommt es zur Zersetzung der Halbsandwichverbindung.

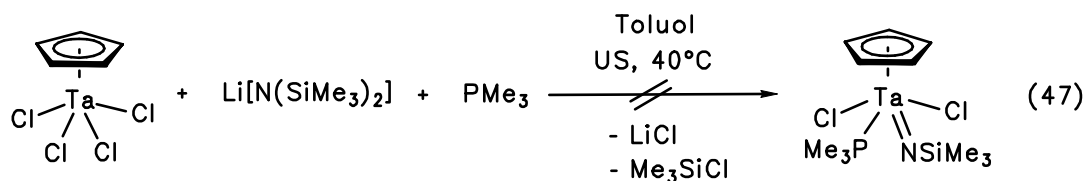
Eine Arbeit von V.C. GIBSON^[6a] weist anhand der Röntgenstrukturanalysen von [CpM(NR)Cl₂] (M = Nb, Ta; R = *t*Bu, Dip) auf starke Abweichungen der Metall-C₅H₅-Abstände untereinander sowie 3 kurze und 2 verlängerte C-C-Bindungen des Cp-Liganden

hin, die nicht durch Fehlordnungen hervorgerufen werden, sondern eher die erhöhte Lewis-Acidität der Komplexe vom Typ $[\text{CpM}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ unterstreichen. So reagiert $[\text{CpM}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ mit einem Äquivalent PMe_3 unter Bildung der entsprechenden Phosphanaddukte $[\text{CpM}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$).

In quantenmechanischen Rechnungen nach Fenske-Hall wurde ein stark ungesättigtes 16 VE-Metallfragment untermauert und dessen LUMO-Lage definiert. Die Rechnungen stellten ebenfalls eine energetisch mögliche Wechselwirkung des LUMO des Lewis-aciden Komplexes $[\text{CpM}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ mit dem HOMO eines Phosphans (PMe_3) heraus und bestätigten so die Syntheseergebnisse.

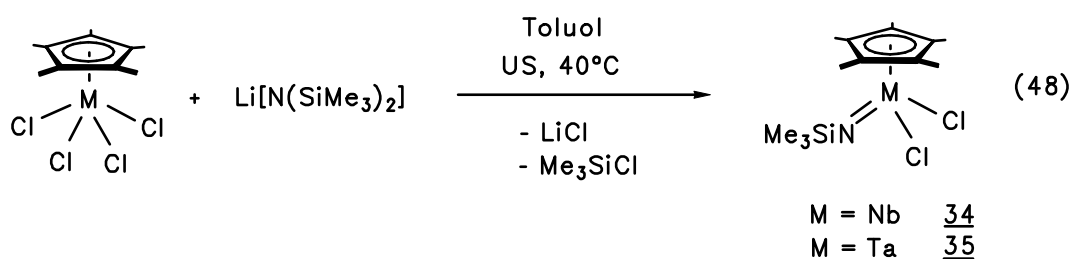
Vor dem Hintergrund dieser Arbeiten wurde im Fall der Cp-substituierten Silylimido-Komplexe versucht, derartige Phosphanaddukte zu synthetisieren. Im Unterschied hierzu konnten jedoch die Mitarbeiter von M.L.H. GREEN $[\text{CpM}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) isolieren und anschließend in die thermodynamisch stabileren Phosphanaddukte überführen.

Wird $[\text{CpTaCl}_4]$ mit $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in Gegenwart von einem Äquivalent Trimethylphosphan in Toluol bei RT unter Ultraschallbehandlung umgesetzt, kann ein gelber Feststoff isoliert werden, der laut NMR-Spektroskopie keine Me_3Si -Funktion besitzt.



Vielmehr weisen die ^1H -NMR-Spektren auf die Bildung von $[\text{CpTaCl}_3(\text{PMe}_3)]\text{Cl}$ hin. Ein Dublett der PMe_3 -Gruppe und ein Singulett eines Cyclopentadienyl-Liganden im Verhältnis 9 : 5 sprechen für eine Verbindung der o.g. Zusammensetzung. Weiterführende Aussagen zum Protonenspektrum können durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen nicht gemacht werden. Eine Bestätigung durch Massenspektroskopie und Elementaranalyse war jedoch nicht möglich. Bei dem Versuch, den Komplex in Reinform zu kristallisieren, erfolgt vermutlich die Abspaltung des PMe_3 -Liganden. Es kann nur $[\text{CpTaCl}_4]$ als gelbes Pulver isoliert werden. Gleiche Aussagen können für die analoge Niob-Verbindung getroffen werden. Das Metallzentrum wird durch die Koordination des Phosphanliganden einerseits sterisch abgeschirmt, andererseits seine Elektrophilie und Reaktivität stark herabgesetzt, so daß keine Reaktion mit dem Amid erfolgt.

Zur Synthese von $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ wurden $[\text{Cp}^*\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) und $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in Toluol suspendiert und 20 Stunden mit Ultraschall behandelt. Die bordauxrote Reaktionslösung der Niobverbindung färbt sich braun. Nach der Aufarbeitung kann Komplex **34** als ein gelb-braunes Öl erhalten werden. Im Fall der Tantalverbindung tritt sofort bei der Zugabe des Lösungsmittels eine Grünfärbung der Lösung ein. Nach 20 Stunden hat sich eine klare Lösung gebildet. Hierbei kann eine diamagnetische Verbindung **35** isoliert werden.



In etwas geringeren Ausbeuten kann **35** durch die Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_4]$ mit einem Überschuß an $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$ nach 2 Tagen Ultraschallbehandlung bei ca. 40°C erhalten werden.

Dabei können Spuren des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{NH})\text{Cl}_2]$, die sich wahrscheinlich unter Eliminierung von 2 Äquivalenten Me_3SiCl bilden, im ^1H -NMR-Spektrum und im Massenspektrum nachgewiesen werden. Signale bei $\delta = 2.28$ $\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}$ und 3.61 $\{\text{NH}\}$ ppm und das IR-Spektrum, das charakteristische Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 3358, 3331$ und 3252 cm^{-1} aufweist, deuten auf die Bildung des $[\text{NH}]$ -funktionalisierten Tantalkomplexes hin. Der Molpeak M^+ von $m/z = 385$ unterstreicht die Zuordnung. Wird das Reaktionsgemisch bei 70°C in Toluol gerührt, können nur nicht näher charakterisierte Zersetzungsprodukte isoliert werden. Für die analoge Niobverbindung wurde diese Syntheseroute nicht untersucht.

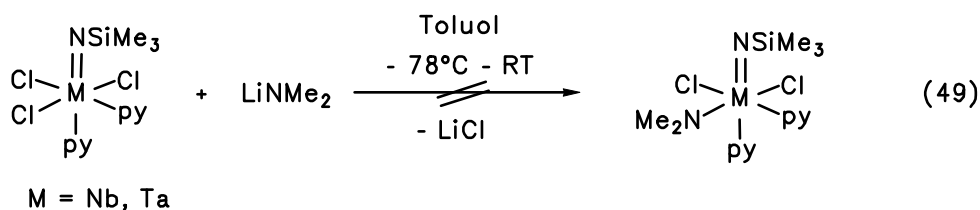
Beide Verbindungen **34** und **35** sind außer durch NMR-Spektroskopie auch durch IR- und Massenspektroskopie nachgewiesen. Da die Verbindungen $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) in geringem Maß (5%) durch die $[\text{Cp}^*\text{MCl}_4]$ -Edukte verunreinigt sind, konnte keine exakte Elementaranalyse der berechneten Zusammensetzung erhalten werden. Die Kristallisation von **34** und **35** aus Toluol oder Hexan gelingt nicht, in Acetonitril zersetzen sich die Verbindungen. Um thermodynamisch stabilere Komplexe zu erhalten, wurden **34** und **35** mit einem Äquivalent PMe_3 in Benzol bei RT umgesetzt. Hierbei kam es zu keinerlei Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)]$. Wahrscheinlich ist die Lewis-Acidität durch den besonders guten und sterisch anspruchsvollen Donor Cp^* so weit herabgesetzt, daß es zu

keiner Komplexbildung kommt. Es können nur Vermutungen zum Charakter des Metallzentrums getroffen werden, da im Fall der Silylimido-Verbindungen eine für *tert.*-Butylimido-Komplexe elegante, im ^{13}C -NMR-Spektrum zuzuordnende spektroskopische Sonde fehlt. Für N-*tert.* Butylimidoverbindungen kann ein $\Delta\delta$ - Wert ($\Delta\delta = \delta_{\text{C}_{\text{tert.}}} - \delta_{\text{C}_{\text{prim.}}}$) berechnet werden, der eine konkrete Aussage über die Lewis-Acidität des Metallzentrums zuläßt.^[10] Die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale aus den ^{29}Si -NMR-Spektren verschiedener Komplexe eignen sich nicht für die Diskussion der Lewis-Acidität des Metallzentrums oder des M-N-Mehrfachbindungsanteils, da der $\delta(\text{Si})$ -Bereich zu groß ist, um die geringen Unterschiede der ^{29}Si -NMR-Werte zu diskutieren.^[158] Des weiteren konnten nur für die Me_3SiN -substituierten Tantal Komplexe chemische Verschiebungen bestimmt werden, da infolge des hohen Quadrupolmoments des Niobkerns mit dem Kernspin 9/2 kein ^{29}Si -Resonanzsignal detektiert werden konnte.

4.1.3 VARIANTE DER AMINKONDENSATION

Weitere Zielmoleküle sollten die Imido(amido)-Komplexe $[\text{M}(\text{NSiMe}_3)(\text{NMe}_2)_3]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) sein, denn diese könnten sich als Edukte für die Kondensation mit CH-aciden Verbindungen wie C_5H_6 unter Aminabspaltung bewähren.

Werden die Komplexe $[\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ mit 1 Äquivalent LiNMe_2 in Toluol bei -80°C unter langsamem Erwärmen auf RT umgesetzt, so ist eine Verfärbung nach Dunkelbraun zu beobachten. ^1H -NMR-spektroskopisch kann nur ein Produktgemisch mit hohem paramagnetischen Anteil detektiert werden.



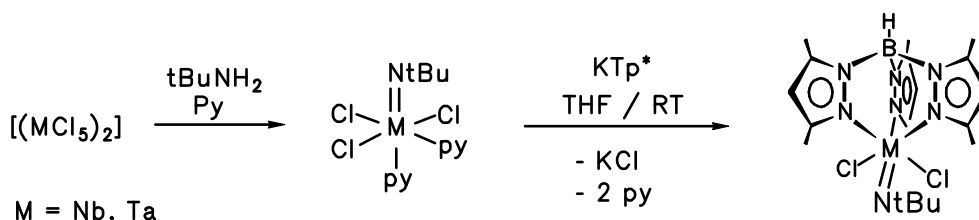
Auch die Reaktion mit einem Überschuß an LiNMe_2 , die zur Bildung von $[\text{M}(\text{NSiMe}_3)(\text{NMe}_2)_3]$ führen sollte, scheiterte. Bei den Umsetzungen wurden für die Niob- wie für die Tantalverbindungen nur paramagnetische Zersetzungsprodukte erhalten.

4.1.4 ROUTE A: SALZELIMINIERUNG MIT SYNTHONEN FÜR DAS [Tp*]⁻-ANION

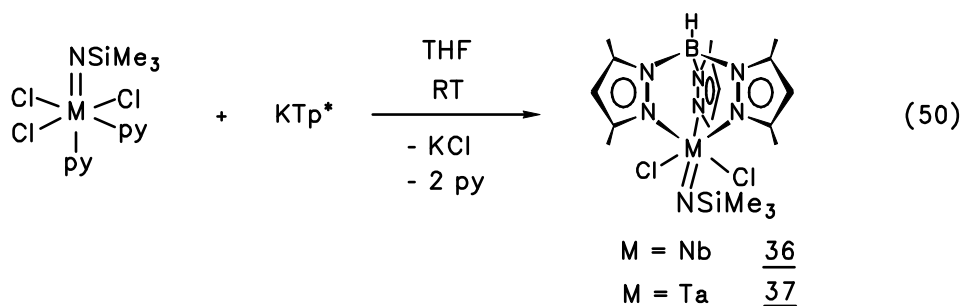
In verschiedener Hinsicht mit den Cyclopentadienyl-Liganden vergleichbar sind die Trispyrazolylborat-Liganden.^[159] Sowohl Cp/Cp* als auch Tp/Tp* sind monoanionische 6-Elektronen-Donorsubstituenten. Im Gegensatz zu den (η⁵-C₅R₅)-substituierten Komplexen (R = H, Me) entstehen nach der Einführung des sterisch anspruchsvollen, 3-zähligen Chelat-Liganden Tp* koordinativ gesättigtere Silylimido-Komplexe.

Die chlorfunktionellen Imidokomplexe vom Typ [Tp*M(NtBu)Cl₂] (M = Nb, Ta) sind bereits in unserem Arbeitskreis beschrieben worden.^[149] Somit stellt der Zugang zu den Me₃Si-substituierten Analoga einen weiteren Baustein im Vergleich der N-*tert.*-Butyl- mit den N-Trimethylsilyl- Imidometallverbindungen dar.

Werden die Niob- und Tantalverbindungen des Typs [M(NtBu)Cl₃(py)₂] mit KTp* in THF umgesetzt, so können die Verbindungen nach Filtration und Kristallisation aus Acetonitril als gelbe Kristallpulver analytisch rein isoliert werden.^[138]



In Analogie wurden [M(NSiMe₃)Cl₃(py)₂] (M = Nb, Ta) mit KTp* in THF zur Reaktion gebracht. Die gewünschten Silylimidokomplexe lassen sich in hohen Ausbeuten über Alkalisalzeliminierung darstellen und aus Acetonitril kristallisieren.



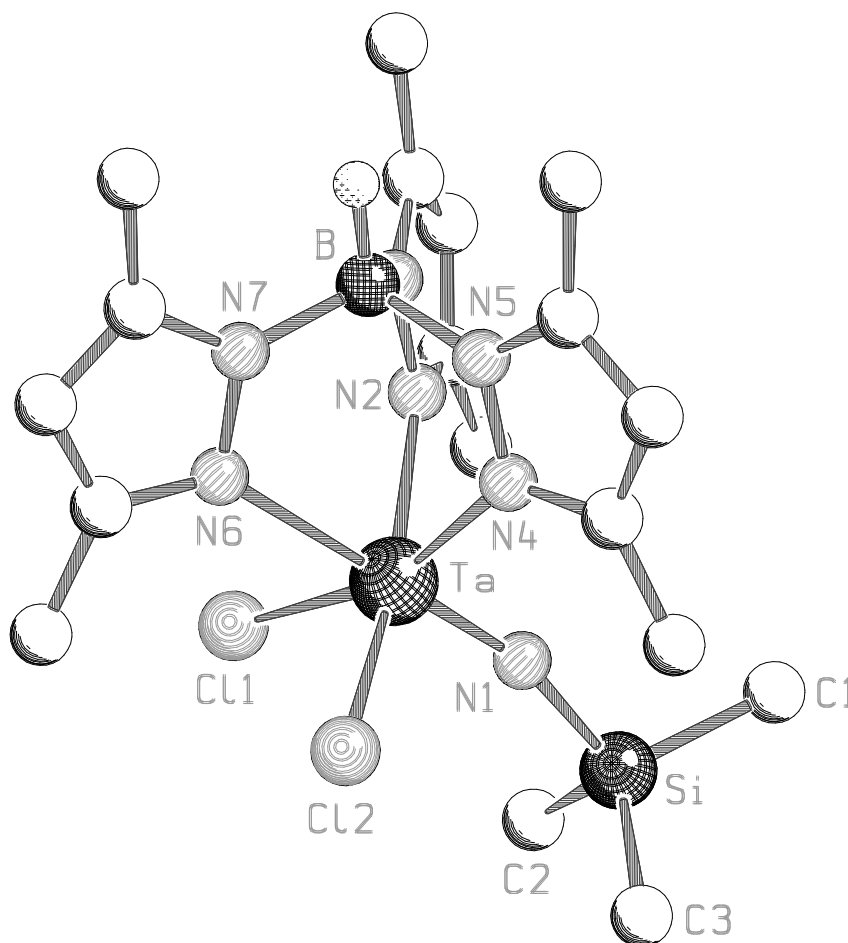
Die Verbindungen 36 und 37 sind durch NMR-, IR- und Massenspektroskopie sowie durch Elementaranalyse abgesichert. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Signale chemisch äquivalenter Kerne

des Tp*-Liganden im Intensitätsverhältnis 2:1 bestätigen die C_2 -Symmetrie der Komplexe. Diese Tatsache steht im Einklang mit den strukturverwandten Verbindungen $[\text{Tp}^*\text{M}(\text{N}i\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$).

Die hellgelbe Niobverbindung und die farblose Tantalverbindung sind recht stabile Komplexe, die sich erst nach Stunden außerhalb der Inertatmosphäre zersetzen. Sie lösen sich sehr gut in polaren sowie unpolaren Solventien.

4.1.4.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[\text{Tp}^*\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ **37** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten Acetonitrillösung können bei -30°C innerhalb von 2 Wochen geeignete, farblose bis hellgelbe Einkristalle erhalten und eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Verbindung kristallisiert triklin in $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.



SCHAKAL

Abbildung 26: Molekülstruktur von $[\text{Tp}^*\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ **37** im Kristall.

Das Tantalatom befindet sich in oktaedrischer Koordination eines Ligandenregimes dreier facialear Stickstoffatome des Tp*-Liganden, zweier Chlorofunktionen und der Silylimidogruppe.

Der Ta-N(1)-Bindungsabstand von 176.7(6) pm liegt im Bereich der entsprechenden Abstände anderer Tantal(trimethylsilyl)-Imidoverbindungen: $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ **41** weist einen Ta-N-Abstand von 179.6(7) pm, $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Br}(\mu\text{-Br})]_2$ ^[132] einen Ta-N_{Imido}-Abstand von 176.1(9) pm auf. Verbindung **41** besitzt einen sehr langen Tantal-Imido-Abstand, da nur starke σ, π -Donor-Liganden um das Metallzentrum koordiniert sind. Auffällig ist der Abstand Ta-N(6) mit 238.7(6) pm, der im Vergleich zu den anderen Ta-N-Abständen des Trispyrazolylboratoliganden von Ta-N(2) = 217.6(6) pm und Ta-N(4) = 220.1(6) pm stark verlängert ist.

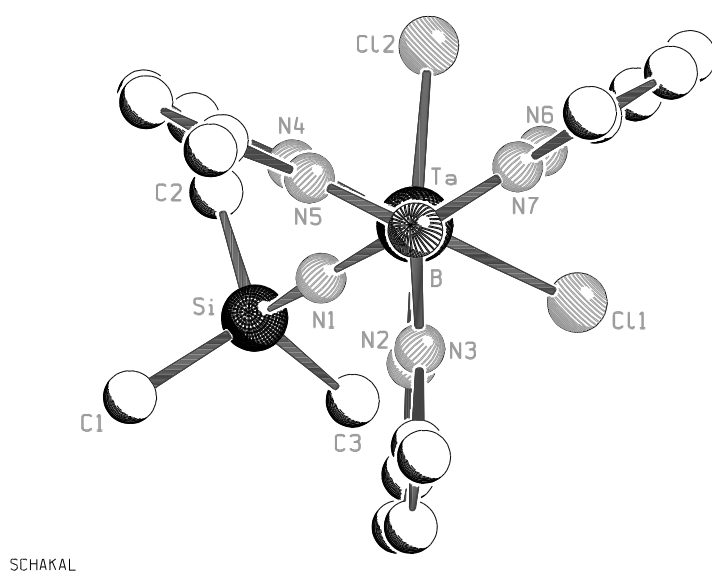


Abbildung 27:
Molekülstruktur von
 $[\text{Tp}^*\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ **37**
im Kristall -
Blick entlang der Ta-B-Achse.

Der Pyrazolylring, der sich in trans-Stellung zu dem stärker π -basischen Imidoliganden befindet, wird weiter aus der Koordinationssphäre herausgedrängt und weist mit 238.7(6) pm die vergleichsweise längste Ta-N_{pz.}-Bindung auf. Hierin zeigt sich der starke trans-Einfluss des besseren π -Donors $(\text{NR})^{2-}$ im Vergleich zu den Chloroliganden. Beide Stickstoffatome der Pyrazolyl-Ringe, die trans zu den Chlorosubstituenten stehen, haben annähernd gleiche und vergleichsweise kürzere Bindungslängen zum Tantalatom (vgl. Tabelle 31).

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **37**.

| | | | |
|---------|----------|----------|-----------|
| Ta-N(1) | 176.7(6) | B-N(3) | 155.0(11) |
| Si-N(1) | 174.2(6) | B-N(5) | 152.7(11) |
| Ta-N(2) | 217.6(6) | B-N(7) | 151.5(12) |
| Ta-N(4) | 220.1(6) | Ta-Cl(1) | 237.3(2) |
| Ta-N(6) | 238.7(6) | Ta-Cl(2) | 236.7(2) |

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **37**.

| | | | |
|---------------|-----------|--------------|----------|
| Ta-N(1)-Si | 164.8(4) | N(1)-Ta-N(2) | 97.9(3) |
| N(1)-Ta-Cl(1) | 96.8(2) | N(1)-Ta-N(4) | 97.8(3) |
| N(1)-Ta-Cl(2) | 96.29(19) | N(1)-Ta-N(6) | 179.5(3) |

Die Bindungsachse Ta-N(1)-Si mit einem Winkel am N-Atom von 164.8(4)° ist vergleichbar mit der, die in $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Br}(\mu\text{-Br})]_2$ ^[140] vorgefunden wird. Sie besitzt einen Ta-N-Si-Bindungswinkel von 166.1°. Das Ergebnis der gelungenen Synthese vorwegnehmend weist $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ mit 171.9(5)° die gestreckteste, wenngleich längste Bindungsachse Ta-N-Si in der Familie der Trimethylsilyl-substituierten Tantalsilylimido-Komplexe auf. Bei der Gegenüberstellung der Bindungswinkel weisen literaturbekannte Arbeiten darauf hin, daß eine starre Relation von Bindungswinkel zu vorhandener Bindungsordnung kritisch hinterfragt werden muß.^[59]

Weiterhin weisen die Bindungswinkel auf eine nahezu ideal oktaedrische Koordination der Liganden hin. Die bemerkenswert lineare Bindungsachse N(1)-Ta-(N6) von 179.5(3)° ist ein Indiz, daß der Imidoligand als 6-Elektronen-Donorligand wirkt.

Für die Diskussion des N- Heteroatomeinflusses am Imidoliganden wäre ein Vergleich beider Tantalkomplexe $[\text{Tp}^*\text{Ta}(\text{NEMe}_3)\text{Cl}_2]$ (E = C, Si) unverzichtbar.

In der Literatur werden nur wenige Tp^*Ta -Komplexe beschrieben. Der Durchschnitt der M-N_{pz}-Bindungslängen gibt Hinweise auf die Lewis-Acidität des Metallsäure-Fragments. Tabellarisch soll Komplex **37** anderen Trispyrazolylborat-Tantalkomplexen gegenübergestellt werden.

Tabelle 33: Verschiedene Ta-N_{pz.}-Bindungslängen in Tp*-Komplexen.

| Komplex | Ta-N _{pz.(1)} [pm] | Ta-N _{pz.(2)} [pm] | Ta-N _{pz.(3)} [pm] | Ø Ta-N _{pz.} [pm] |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| [Tp*Ta(NSiMe ₃)Cl ₂] 37 | 217.6(6) | 220.1(6) | 238.7(6) | 225.5 |
| [Tp*Ta(NDip)Cl ₂] ¹⁶⁰ | 220.2 | 220.8 | 234.7 | 225.2 |
| [Tp*TaCl ₃][TaCl ₆] ¹⁶¹ | 217.1 | 214.9 | 215.3 | 215.8 |
| [Tp*Ta(CH ₃) ₃ Cl] ¹⁶² | 222.7 | 227.3 | 229.4 | 226.5 |
| [Tp*TaClCH ₂ tBu(μ ² -{CH ₂ -NPh})] ¹⁶³ | 229.9 | 223.3 | 227.0 | 226.7 |

(Bindungslängen ohne Standardabweichungen sind in der Literatur nicht aufgeführt und sind der CSD entnommen.)

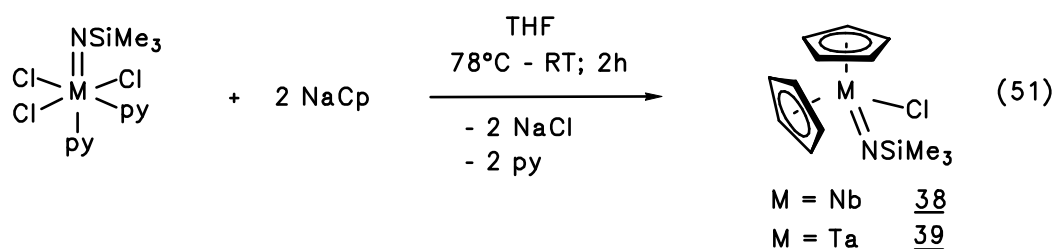
Die Verbindungen [Tp*Ta(NSiMe₃)Cl₂] **37** und [Tp*Ta(NDip)Cl₂] haben vergleichbare Tantal-Pyrazolylstickstoff-Abstände. Demzufolge kann von einer ähnlichen Lewis-Acidität des Tantalzentrums ausgegangen werden. Vor allem ist der trans-Einfluß des stärksten π-basischen Liganden, des Imidoliganden, nahezu identisch. Diese Ta-N_{pz.}-Bindung ist im Vergleich zu den beiden Ta-N_{pz.}-Bindungen, die sich in trans-Stellung zu den Chloroliganden befinden, signifikant verlängert. Das Kation [Tp*TaCl₃]⁺ weist das Lewis-acideste Metallzentrum auf. Dies ist durchaus plausibel, dennoch ist der Vergleich der Bindungslängen eines kationischen und eines neutralen Komplexes unter Vorbehalt zu diskutieren. Die beiden Alkyl-substituierten Komplexe, [Tp*Ta(CH₃)₃Cl] und [Tp*TaCl(CH₂tBu)(μ²-{CH₂-NPh})], sind die kristallographisch untersuchten Vertreter, die das elektronisch gesättigtere Tantalzentrum besitzen.

4.2 N-TRIMETHYLSILYLIMIDO-METALLOCEN-KOMPLEXE VOM TYP $[\text{Cp}^{(*)}_2\text{M}(\text{NR})\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)

4.2.1 ROUTE A: SALZELIMINIERUNG MIT SYNTHONEN FÜR DAS $[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5]^-$ -ANION ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)

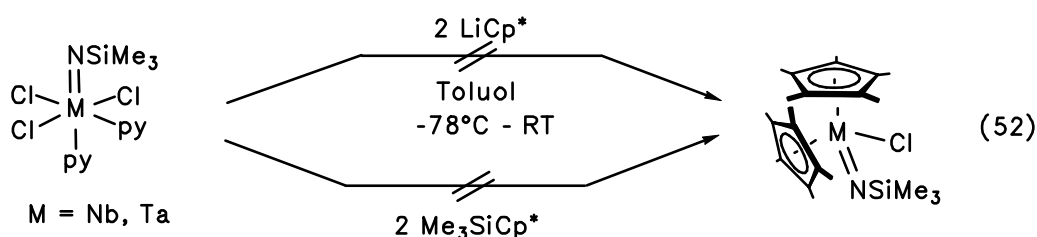
Es gab bereits bei Versuchen zur Darstellung der Halbsandwich-N-Silylimido-Komplexe Hinweise darauf, daß die Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) durch die Umsetzung von $[\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit NaCp möglich ist.

Werden die o.g. Edukte im Verhältnis 1 : 2.3 umgesetzt, können die disubstituierten Cp-Niob- sowie die Tantalverbindungen $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}$: 38 und $\text{M} = \text{Ta}$: 39) erhalten werden.



Der gegebene Strukturvorschlag von 38 und 39 basiert auf NMR- und IR-spektroskopischen sowie massenspektroskopischen und elementaranalytischen Befunden. Die Verbindungen sind in allen gängigen polaren und unpolaren Lösungsmitteln löslich.

Versuche, mit 2 Äquivalenten LiCp^* in Toluol die gewünschten Bis-(pentamethylcyclopentadienyl)-Imidokomplexe zu synthetisieren, schlugen fehl. Schon bei tiefen Temperaturen tritt eine Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches ein. Es findet mit LiCp^* keinerlei selektive nucleophile Substitution am Niob- bzw. Tantalzentrum statt. Die Versuche, mit Me_3SiCp^* , einem milderem C_5Me_5 -Übertragungsreagenz, die Metallocen-verbindungen zu synthetisieren, verliefen ebenfalls erfolglos. Auch hier konnte keine selektive Übertragung der C_5Me_5 -Einheit, sondern nur Schwarzfärbung beobachtet und ein nicht näher charakterisiertes Reaktionsgemisch erhalten werden.



4.3 REAKTIVITÄT DER N-TRIMETHYLSILYLIMIDO-KOMPLEXE VOM TYP $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$)

Des weiteren sollte untersucht werden, ob an der Chlorofunktion der Komplexe $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}$: **38**, Ta : **39**), Substitutionsreaktionen durchgeführt werden können. Das Interesse lag in der Umsetzung mit Anionen wie H^- oder Cp^- , die zur σ -Bindung zum Metallzentrum befähigt sind.

Literaturbekannte $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ -substituierte Komplexe der 4. und 6. Gruppe mit einem zu $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{NR})]$ -isolobalen Komplexfragment geben Anlaß zu der Hoffnung, daß die Umsetzungen von **38** und **39** mit Cp^- zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$) führen könnten. In dieser Gegenüberstellung sind jedoch auch die Grenzen des Isolobalkonzepts aufgezeigt. Bei den Umsetzungen von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\text{Cl}]$ mit verschiedenen Cp-Reagenzien in THF kann in keinem Fall der $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ -substituierte Komplex erhalten werden. Überraschenderweise wird die Bildung von $[\{\text{Re}(\text{NtBu})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-C}_5\text{H}_4)]$ beobachtet, die auf Radikalprozesse zurückzuführen ist.

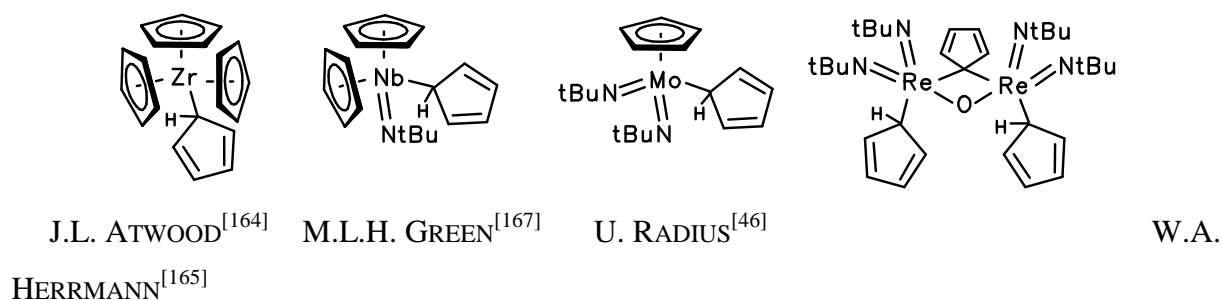


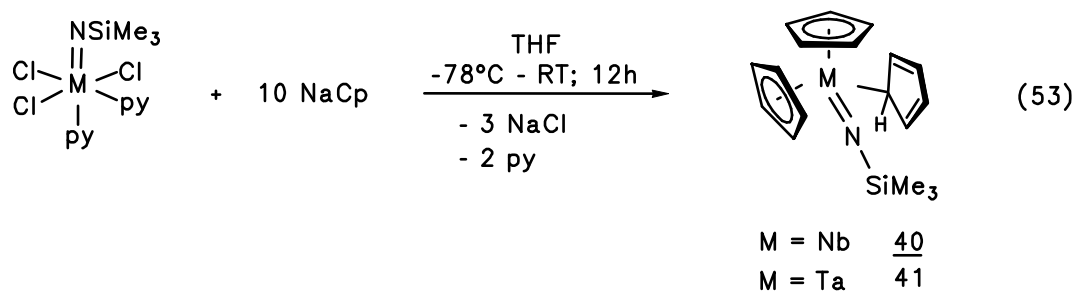
Abbildung 28: Anwendung der Cyclopentadienyl-Imido-Ligandanalogie auf $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ -substituierte Komplexe von zueinander isolobalen Metallsäurefragmenten $[\text{Cp}_3\text{Zr}]$, $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{NR})]$, $[\text{CpMo}(\text{NR})_2]$, $[\text{Re}(\text{NR})_3]$.

Zum anderen war es interessant herauszufinden, ob durch Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit Carbonylmetallaten, selektiv Metall-Metall-Bindungen geknüpft werden können oder mit Reduktionsmitteln $\text{d}^1\text{-d}^1$ -Dimerverbindungen des Typs $[\{\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\}_2]$ erhalten werden können. Einige Vertreter der Trimethylsilyl-Imidokomplexe sollten im Hinblick auf ihr Katalysepotential in der Ethylenpolymerisation getestet werden.

4.3.1 EINFÜHRUNG EINES $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ -LIGANDEN

Der Austausch der Chloro-Funktion gegen einen stärkeren σ, π -Donor-Ligand stand als nächste synthetische Fragestellung an. Aus diesem Grund wurde $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ mit einem und zwei Äquivalenten NaCp umgesetzt. Auf diesem Weg sind jedoch Verbindungen des Typs $[\text{Cp}_3\text{M}(\text{NSiMe}_3)]$ nicht zugänglich.

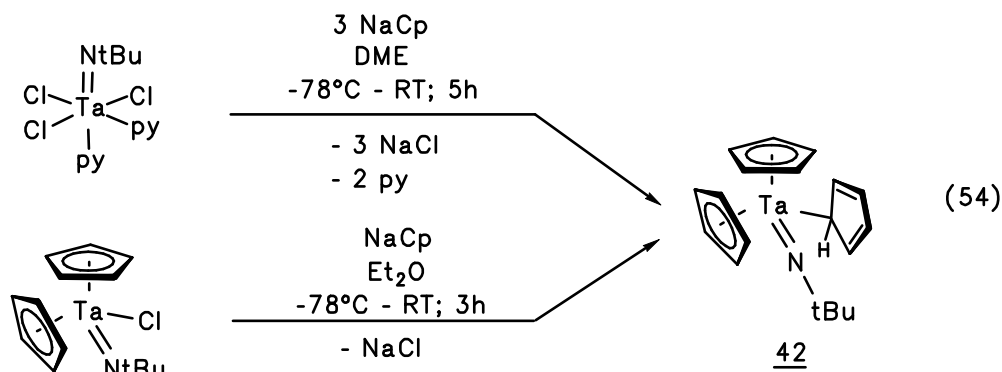
Wird jedoch $[\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit NaCp in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 10 miteinander umgesetzt, so sind die Komplexe $[\text{Cp}_3\text{M}(\text{NSiMe}_3)]$ für $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ synthetisierbar. Bei RT liegt ein fluktuierendes Cp-Ligandenregime vor. In der Gleichung ist die bei tiefen Temperaturen aufgelöste $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NSiMe}_3)]$ -Struktur ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) gezeichnet. Erst bei $T \leq 273 \text{ K}$ ist die Umlagerung relativ zur NMR-Zeitskala so verlangsamt, daß sie beobachtet werden kann.



Die Komplexe **40** und **41** konnten vollständig charakterisiert werden. Sie zeichnen sich durch eine hohe Stabilität an Luft aus und sind in Hexan sowie Toluol sehr gut löslich.

Diese Verbindungen wurden als Modellverbindungen genutzt, die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der *tert.*-Butyl- und Me_3Si -substituierten Imidometallkomplexe des Niobs und des Tantalums herauszuarbeiten. $[\text{Cp}_3\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})]$ ist eine bereits 1993 von M.L.H. GREEN^[166] publizierte Verbindung, die strukturell charakterisiert und Tieftemperatur-NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Die tantalanalogue Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})]$ **42** wurde in

diesem Zusammenhang synthetisiert, um einen Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten hinsichtlich des Fluktuationsverhaltens der Cp-Liganden zu ermöglichen.



Die gelbe, pulvrige Verbindung 42 ist in ihrer Zusammensetzung durch NMR-, IR- und massenspektroskopische Untersuchungen sowie CHN-Analyse abgesichert. Sie ist in allen gängigen Solventien sehr gut löslich. $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NtBu})]$ kristallisiert in Form von gelben Kuben aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei -30°C .

UNTERSUCHUNGEN ZUR DONORFÄHIGKEIT DES IMIDOLIGANDEN IN $[\text{M}=\text{NER}_3]$ -KOMPLEXEN (E = C, Si)

Durch die Darstellung der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ des Niobs 40 und Tantals 41 sowie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{NtBu})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (M = Ta: 42) ist es möglich, die σ, π -Donorfähigkeit des Imidoliganden und speziell den Heteroatom-Einfluß am Stickstoffatom des Imidoliganden zu diskutieren. Das erfolgt zum einen durch den Vergleich der Molekülstrukturdaten von 41 und 42 sowie zum anderen in der Gegenüberstellung des Fluktuationsverhaltens der drei Cp-Liganden mit Hilfe von temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren.

4.3.1.1 VERGLEICH DER MOLEKÜLSTRUKTUREN VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NR})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$
(R = SiMe₃: **41**, *t*Bu: **42**)

Die vergleichende Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel schließt sich nach der Auflistung der Daten beider Röntgenstrukturen an.

MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ **41** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten Lösung von **41** in Hexan können bei -30°C geeignete Einkristalle der Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ in Form gelber Nadeln erhalten und eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/n$ (Nr.: 105) mit 8 Molekülen in der Elementarzelle.

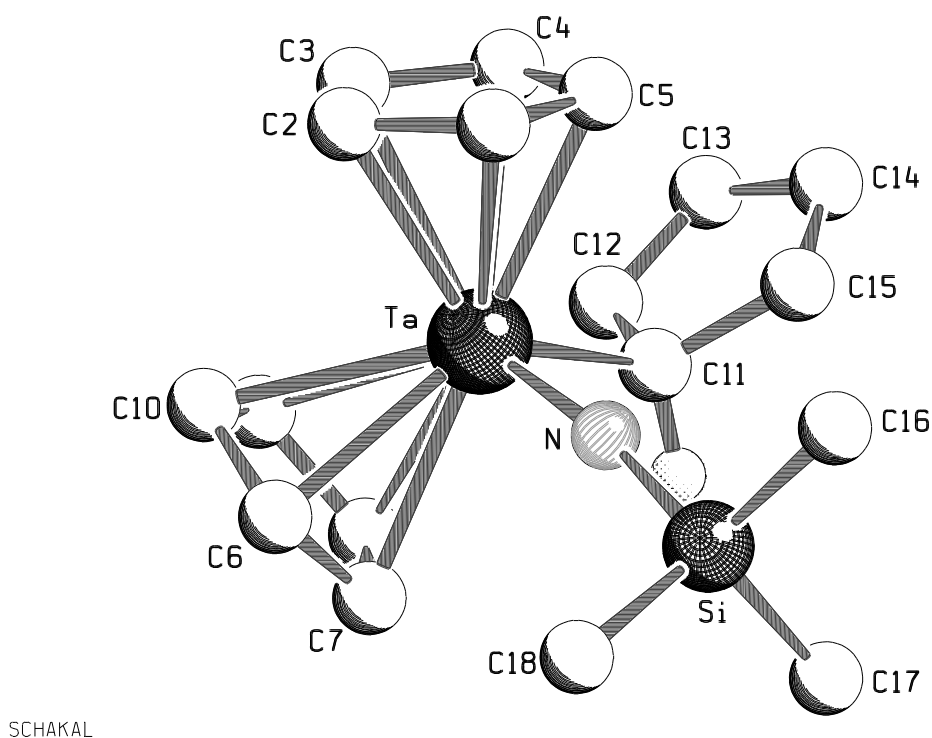


Abbildung 29: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ **41** im Kristall.

Tabelle 33a: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **41**.

| | | | |
|---------------------------------|-----------|---------------------------------|-----------|
| Ta-N(1) | 179.6(7) | Ta-C(11) | 229.1(8) |
| Si-N(1) | 170.1(8) | | |
| $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ | | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ | |
| Ta-C(1) | 244.9(9) | Ta-C(6) | 241.0(9) |
| Ta-C(2) | 246.1(10) | Ta-C(7) | 245.7(9) |
| Ta-C(3) | 252.3(9) | Ta-C(8) | 253.0(9) |
| Ta-C(4) | 250.0(9) | Ta-C(9) | 254.7(10) |
| Ta-C(5) | 243.8(9) | Ta-C(10) | 248.5(10) |
| Ta-X(1) | 216.8 | Ta-X(2) | 218.5 |

(X(1) ist der Zentroid des Cp-Liganden C(1) bis C(5), X(2) ist Zentroid des Cp-Liganden C(6) bis C(10).)

Tabelle 33b: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der Cp-Liganden von **41**.

| $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ | | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ | | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ | |
|-------------------------------|-----------|-------------------------------|------------|-------------------------------|-----------|
| C(11)-C(12) | 147.4(12) | C(1)-C(2) | 140.1(15) | C(6)-C(7) | 136.9(15) |
| C(12)-C(13) | 134.8(10) | C(2)-C(3) | 140.3(15) | C(7)-C(8) | 140.7(15) |
| C(13)-C(15) | 142.1(15) | C(3)-C(4) | 138.9 (15) | C(8)-C(9) | 141.8(16) |
| C(14)-C(15) | 133.7(13) | C(4)-C(5) | 141.6(15) | C(9)-C(10) | 137.8(16) |
| C(15)-C(11) | 145.5(12) | C(5)-C(1) | 140.0(15) | C(10)-C(6) | 140.0(17) |

(X(1) ist der Zentroid des Cp-Liganden C(1) bis C(5), X(2) ist Zentroid des Cp-Liganden C(6) bis C(10).)

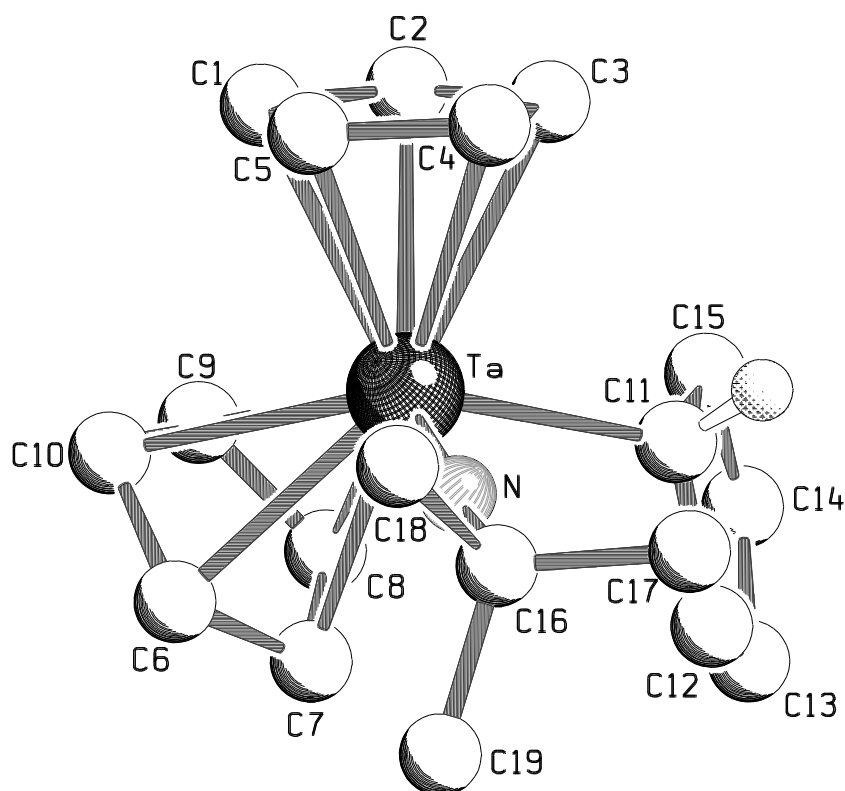
Tabelle 34: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **41**.

| | | | |
|---------------|----------|---------------|-------|
| Ta-N(1)-Si | 171.9(5) | X(1)-Ta-X(2) | 125.9 |
| X(1)-Ta-C(11) | 107.0 | X(2)-Ta-C(11) | 102.8 |
| X(1)-Ta-N(1) | 111.7 | X(2)-Ta-N(1) | 111.3 |

(X(1) ist der Zentroid des Cp-Liganden C(1) bis C(5), X(2) ist Zentroid des Cp-Liganden C(6) bis C(10).)

MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NtBu})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ **42** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten Lösung von **42** in Acetonitril können bei -30°C geeignete Einkristalle der Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NtBu})]$ in Form gelblicher Kuben erhalten werden, die eine Kristallstrukturanalyse ermöglichen. Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I4_1/\text{amd}$ (Nr.:141) mit 8 Molekülen in der Elementarzelle.



SCHAKAL

Abbildung 30: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NtBu})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ **42** im Kristall.

Tabelle 35a: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **42**.

| | | | |
|---------------------------------|----------|---------------------------------|----------|
| Ta-N(1) | 176.1(5) | Ta-C(11) | 230.8(6) |
| N(1)-C(16) | 145.0(9) | | |
| $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ | | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ | |
| Ta-C(1) | 251.0(7) | Ta-C(6) | 244.4(6) |
| Ta-C(2) | 257.3(7) | Ta-C(7) | 244.7(7) |
| Ta-C(3) | 252.5(6) | Ta-C(8) | 251.8(7) |
| Ta-C(4) | 247.4(8) | Ta-C(9) | 257.0(7) |
| Ta-C(5) | 241.7(8) | Ta-C(10) | 248.3(7) |
| Ta-X(1) | 219.9 | Ta-X(2) | 219.2 |

(X(1) ist der Zentroid des Cp-Liganden C(1) bis C(5), X(2) ist Zentroid des Cp-Liganden C(6) bis C(10).)

Tabelle 35b: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der Cp-Liganden von **42**.

| $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ | | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ | | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ | |
|-------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------|
| C(11)-C(12) | 147.0(9) | C(6)-C(7) | 140.1(13) | C(1)-C(2) | 139.0(13) |
| C(12)-C(13) | 135.0(11) | C(7)-C(8) | 139.2(12) | C(2)-C(3) | 141.5(13) |
| C(13)-C(14) | 143.3(11) | C(8)-C(9) | 141.1(13) | C(3)-C(4) | 140.0(12) |
| C(14)-C(15) | 136.0(10) | C(9)-C(10) | 140.6(13) | C(5)-C(4) | 141.3(12) |
| C(15)-C(11) | 147.2(9) | C(10)-C(6) | 138.9(12) | C(5)-C(1) | 139.2(13) |

(X(1) ist der Zentroid des Cp-Liganden C(1) bis C(5), X(2) ist Zentroid des Cp-Liganden C(6) bis C(10).)

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **42**.

| | | | |
|---------------|----------|---------------|-------|
| Ta-N(1)-C(16) | 175.2(5) | X(1)-Ta-X(2) | 124.2 |
| X(1)-Ta-C(11) | 102.3 | X(2)-Ta-C(11) | 107.2 |
| X(1)-Ta-N(1) | 113.1 | X(2)-Ta-N(1) | 112.3 |

(X(1) ist der Zentroid des Cp-Liganden C(1) bis C(5), X(2) ist Zentroid des Cp-Liganden C(6) bis C(10).)

In beiden Komplexen **41** und **42** sind die Tantalatome pseudotetraedrisch von den drei Cp-Liganden und der Imidogruppe koordiniert, wobei 2 Cp-Liganden η^5 -gebunden sind und ein Cp-Ligand eine σ -Bindung zum Metallzentrum ausbildet.

Die Tantal-Stickstoff-Abstände beider Imidoverbindungen, $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})]$ und $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$, zeigen deutliche Unterschiede. Mit einem Abstand $\text{Ta-N} = 176.1(5)$ pm für die *tert.*-Butyl-substituierte Verbindung wird der stärkere σ, π -Donorcharakter dieses Substituenten im Vergleich zur Me_3Si -funktionalisierten Imidogruppe ($\text{Ta-N} = 179.6(7)$ pm) deutlich. Der Vergleich der Bindungslängen von $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ **41** ($\text{Ta-N}(1) = 179.6(7)$ pm) mit $[\text{Tp}^*\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ **37** ($\text{Ta-N}(1) = 176.7(6)$ pm) zeigt einen deutlich geringeren π -Bindungsanteil der Imidofunktion im Cyclopentadienylkomplex auf. Die drei starken Cp-Liganden vermindern in summa die Lewis-Acidität des Tantalzentrums derart, daß die NSiMe_3 -Imidofunktion in **41** im Vergleich zu **37** in geringerem Maß in Anspruch genommen wird, Elektronendichte an das Metall zu donieren. Festzuhalten bleibt aber, daß der Imidoligand in Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ **41** analog zu Komplex **42** in der Lage ist, einen Cyclopentadienyl-Liganden aus der η^5 -Koordination zu verdrängen, so daß dieser nur eine σ -Bindung zum Metall ausbildet. Beide Substituenten, $[\text{N}t\text{Bu}]^{2-}$ und $[\text{NSiMe}_3]^{2-}$, sind folglich stärkere π -Donorliganden als das Anion $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$. Liegt ein hoher Dreifachbindungsanteil der Imido-Funktion vor, so korrespondiert eine kurze M-N-Bindung mit einem längeren N-Si-Abstand. Verbindungen **37** und **41** spiegeln diesen Elektronendichtefluß deutlich wider. Für $[\text{Tp}^*\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ wird eine N-Si-Bindung von $174.2(6)$ pm gefunden, die im Vergleich zu $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ mit $\text{N-Si} = 170.1(8)$ pm deutlich aufgeweitet ist.

Die Ta-C-Abstände der η^1 -koordinierten Cp-Liganden von $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ ($\text{Ta-C}(11) = 231.0(3)$ pm) und $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})]$ ($\text{Ta-N-C}(11) = 230.8(6)$ pm) sind nahezu identisch.

Auffällig hingegen ist der Unterschied in den einzelnen C-C-Abständen der (η^5 - C_5H_5)-Substituenten zwischen der Me_3Si -substituierten und der *t*Bu-substituierten Tantalverbindung. Für $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})]$ werden nahezu identische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände für beide σ, π -wirksamen Cyclopentadienyl-Liganden registriert. Bei $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ **41** hingegen ist nur ein Cyclopentadienylrest ideal koordiniert, der zweite weist 2 kürzere sowie 3 längere C-C-Abstände auf. Diese Unterschiede sind aber nicht so stark ausgeprägt wie bei einer η^1 -Koordination des Liganden (s. Tabelle 33b). Somit ist die Tatsache durch den trans-Einfluß des Imidoliganden und durch Packungseffekte zu erklären. Die Tantal-Zentroidabstände in $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ mit $\text{Ta-X}(1) = 216.8$ pm und $\text{Ta-X}(2) = 218.5$ pm spiegeln ebenfalls die Asymmetrie des Cp-Liganden $\{\text{C}(1)\text{-C}(5)\}$ zum ideal koordinierten Cp-Rest $\{\text{C}(6)\text{-C}(10)\}$ wider.

Auf die Bindungswinkel darf hinsichtlich der Donorstärke der Imidoliganden kein zu großes Gewicht gelegt werden. Dennoch deutet die stärker lineare Achse $\text{Ta-N}(1)\text{-C}(16) = 175.3(5)^\circ$

in $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})]$ **42** im Vergleich zu $\text{Ta-N(1)-Si} = 171.9(5)^\circ$ in Verbindung **41** auf das ausgeprägtere Donorverhalten des *tert.*-Butyl-substituierten Imidoliganden hin.

Als Resümee der Kristallstrukturdaten wird herausgestellt, daß bei Beibehaltung des übrigen Ligandenregimes die *t*Bu-Gruppe im Vergleich zum Me_3Si -Rest an der Imidofunktion einen stärkeren σ, π -Donorcharakter des Liganden bewirkt.

Zusammenfassend sollen noch einmal die wichtigsten Bindungslängen einander gegenübergestellt werden:

Tabelle 37: Gegenüberstellung von **41** und **42** anhand ausgewählter Bindungslängen [pm].

| Bindungen | $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ 41 | $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NCMe}_3)]$ 42 |
|-----------|--|---|
| Ta-N | 179.6(7) | 176.1(5) |
| Ta-C(11) | 229.1 | 231.0(6) |
| Ta-X(1) | 216.8 | 219.2 |
| Ta-X(2) | 218.5 | 219.9 |

(X(1) ist der Zentroid des Cp-Liganden C(1) bis C(5), X(2) ist Zentroid des Cp-Liganden C(6) bis C(10). Werte ohne Standardabweichungen sind mit dem Graphikprogramm XPW (SHELXTL) bestimmt worden.)

4.3.1.2 VERGLEICH DER TEMPERATURABHÄNGIGEN NMR-SPEKTREN VON

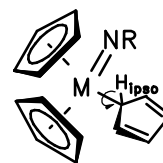
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (M = Nb, Ta)

Beiden einander gegenübergestellten Komplexen des Niobs einerseits und des Tantal andererseits ist gemeinsam, daß vier gute σ, π -Donoren miteinander um die Wechselwirkung mit den d-Orbitalen des Metallzentrums konkurrieren. Der Imidoligand erweist sich im Vergleich zum Cyclopentadienyl-Rest stets als stärkerer Donor und drängt einen der drei Cp-Substituenten aus der η^5 - in die η^1 -Koordination.

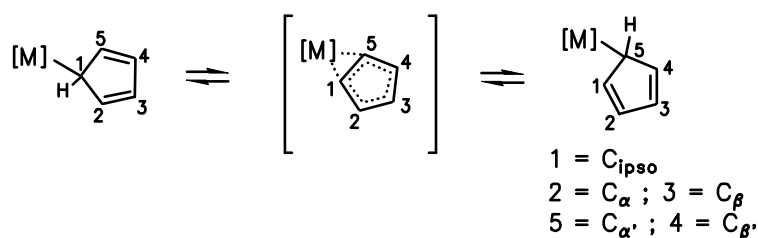
In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwiefern sich der Substituent am Imidoliganden auf die Dynamik der Cyclopentadienyl-Coliganden auswirkt. Das aus Strukturdaten abgeleitete Donorvermögen des *tert.*-Butylimidoliganden im Vergleich zum Trimethylsilyl-substituierten Vertreter könnte schließlich eine verminderte Aktivierungsenergie für die einzelnen Fluktuationsprozesse der Cp-Reste nach sich ziehen.

Arbeiten von M.L.H.GREEN^[166] und seinen Mitarbeitern beschäftigten sich mit den mechanistischen Hintergründen des Haptizitätswechsels der Cyclopentadienyl-Substituenten in der Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})]$. Schema 19 veranschaulicht die möglichen Prozesse der Ligandfluktuation.

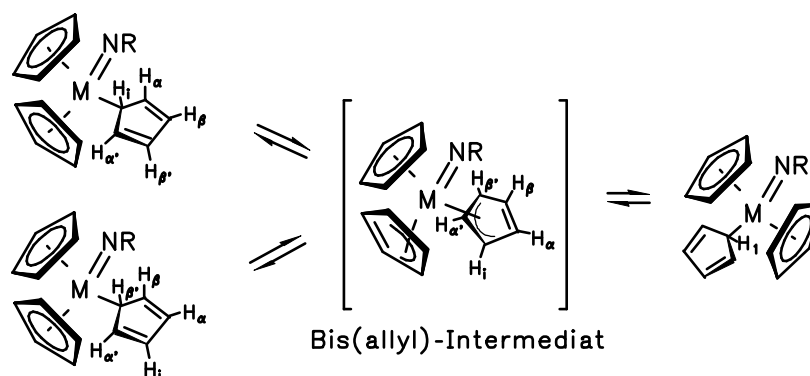
Prozess (A): Rotation um M-C- σ -Bindung



Prozess (B): 1,5-sigmatrope Verschiebung von [M]



Prozess (C): Haptizitätswechsel



Schema 19: Dynamisches Verhalten der (η^5 -C₅H₅)- und (η^1 -C₅H₅)-Liganden in Komplexen des Typs [Cp₃M(NR)] (M = Nb, Ta; R = Organyl).

Prozeß (A) zeigt die freie Rotation um die [M]-C- σ -Bindung des η^1 -gebundenen C₅H₅-Liganden. Ist diese Rotation auf der NMR-Zeitskala inhibiert, so werden beide η^5 -C₅H₅-Liganden chemisch inäquivalent.

Prozeß (B) weist auf das dynamische Verhalten des η^1 -gebundenen Cyclopentadienyl-Rests hin, der als 1,2-metallotrope Umlagerung im Sinne einer thermisch erlaubten 1,5-sigmatropen Verschiebung des Metallfragments [M] beschrieben werden kann. (Woodward-Hoffmann-Regeln)

Prozeß (C) betrachtet den Haptizitätswechsel der drei Cp-Reste untereinander. Dabei wird eine 1,3-Umlagerung unter Ausbildung von η^3 , η^3 -Zwischenstufen in Betracht gezogen. Bei elektronenreichen Übergangsmetallverbindungen wie [(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)₂(η^1 -C₅H₅)] sind Allyl-Zwischenstufen aufgrund der Bildung von 20 VE-Metallkomplex-Intermediaten, [(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)₂(η^3 -C₅H₅)], mit einer wesentlich erhöhten Aktivierungsbarriere verbunden.

Der elektronisch flexible Imidoligand (4 vs. 6 Elektronendonator $[NR]^{2-}$) als Coligand ermöglicht es, diese Zwischenstufen für den Fluktuationsprozeß zu erleichtern. Somit könnte der Rest R am Imidoliganden $[NR]$ Einfluß auf die Dynamik der Fluktuationsprozesse ausüben. Dieser Gedanke ermutigt dazu, die in der Zielstellung formulierte Frage nach der σ, π -Donorfähigkeit von *tert.*-Butyl- und trimethylsilylsubstituierten Imidoliganden zu beantworten.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante erfolgte anhand von 1H -NMR- und ^{13}C -NMR- sowie gekoppelten $^1H \{^{13}C\}$ -NMR-Spektren nach der Formel^[167]:

$$k = \pi * (\Delta \nu) * \sqrt{2}$$

k = Geschwindigkeitskonstante $[s^{-1}]$

$\Delta \nu$ = Frequenzbreite der Resonanzsignale $[s^{-1}]$

Zur Berechnung der Aktivierungsenergien wird folgende Formel zu Grunde gelegt:

G^\ddagger = Freie Aktivierungsenthalpie $[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$

k = Geschwindigkeitskonstante $[s^{-1}]$

h = Plancksches Wirkungsquantum; $6.6262 \cdot 10^{-34} [J \cdot s]$

$$G^\ddagger = - \ln \left(\frac{k * h}{k_B * T} \right) * RT$$

k_B = Boltzmann-Konstante; $1.3807 \cdot 10^{-23} [J \cdot K^{-1}]$

T = Temperatur $[K]$

R = Allgemeine Gaskonstante; $8.3144 [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$

In den nachfolgenden Abbildungen sind die temperaturabhängigen 1H -NMR-Übersichtsspektren der Verbindungen $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ta(NSiMe_3)(\eta^1-C_5H_5)]$ **41** und $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ta(NtBu)(\eta^1-C_5H_5)]$ **42** wiedergegeben.

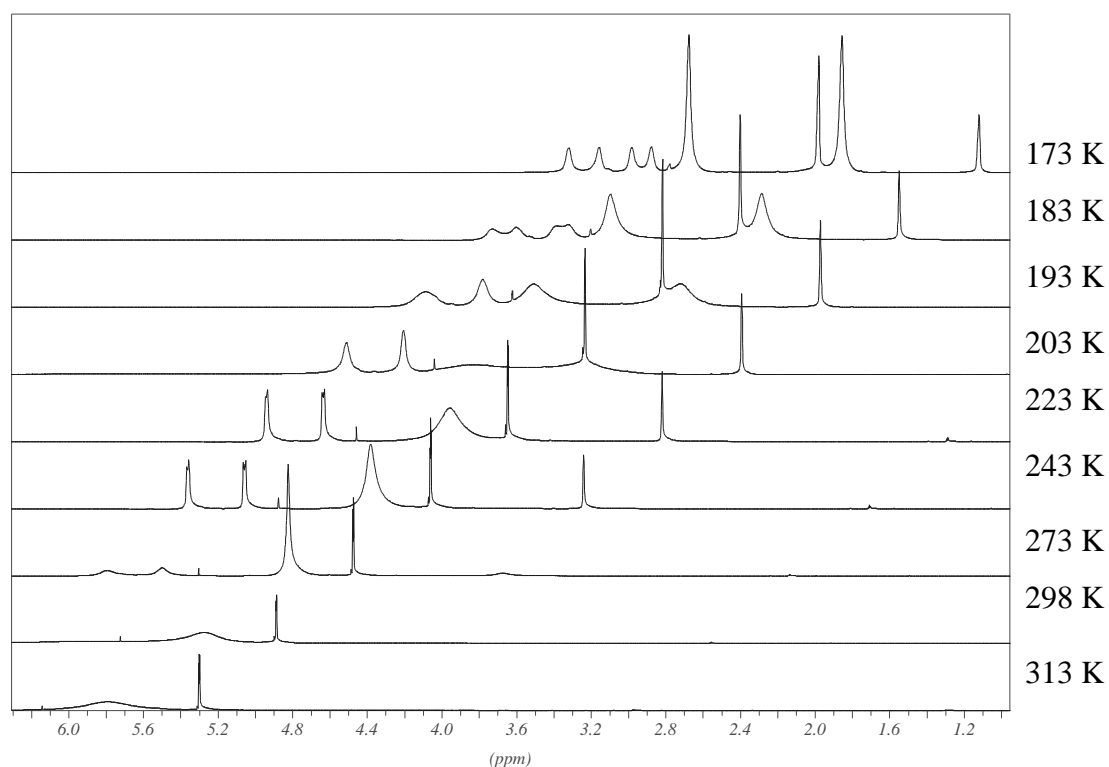


Abbildung 31: Übersichtsspektrum (400 MHz) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ **41** in CD_2Cl_2 .

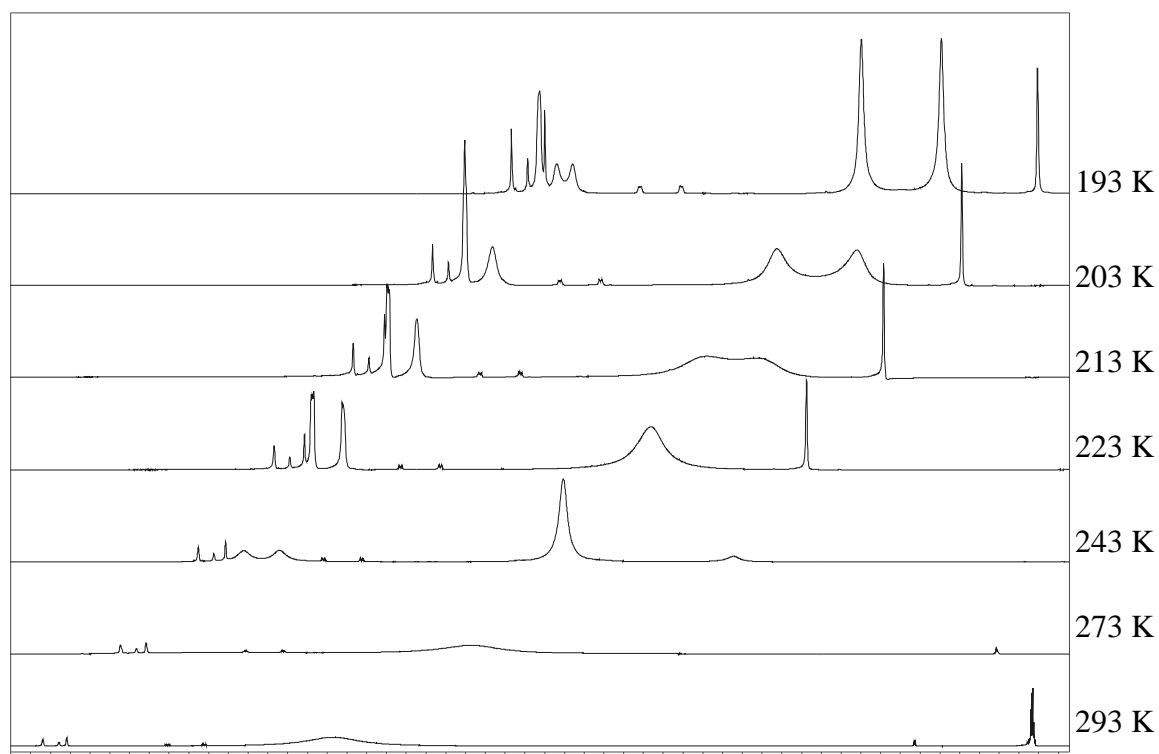


Abbildung 32: Übersichtsspektrum (400 MHz) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ **42** in $d^8\text{-Toluol}$.

Tabellarisch sind im folgenden markante Punkte der Dynamik der drei Cp-Liganden aufgeführt, die anhand von 400 MHz ^1H -NMR-Spektren bestimmt wurden. Anschließend werden bei den entsprechenden Koaleszenztemperaturen die Frequenzbreiten der Signale ermittelt und die Geschwindigkeitskonstante sowie die Aktivierungsenergie des haptotropen Wechsels berechnet. Dabei muß vermerkt werden, daß diese Betrachtung nur grob qualitativ sein kann. Der geschätzte Fehler beträgt ± 1.5 KJ/mol. Eine exakte Bestimmung von Aktivierungsenergien kann nur durch Rechnungen erfolgen.

Tabelle 38: Markante Punkte des Fluktuationsprozesses.

| Markante Punkte | $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ <u>41</u> | $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{N}^i\text{Bu})]$ <u>42</u> |
|---|--|---|
| Äquivalenz der drei Cp-Liganden | 313 K | 296 K |
| Separierung der beiden äquiv. ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-Liganden vom ($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$)-Ligand | $T_c = 293$ K | $T_c = 273$ K |
| Separierung der beiden ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-Liganden | $T_c = 223$ K | $T_c = 223$ K |
| Separierung der beiden $\text{H}_\alpha / \text{H}_{\alpha'}$ - Protonen | $T_c = 193$ K | 213 K |
| Separierung der beiden $\text{H}_\beta / \text{H}_{\beta'}$ - Protonen | $T_c = 193$ K | 203 K |

Beim Abkühlen wird als erstes die Äquivalenz der drei Cp-Liganden, die bei RT noch vorhanden ist, aufgehoben. Der Koaleszenzpunkt wurde für $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ mit 293 K bestimmt. Unter weiterem Abkühlen werden zwei äquivalente ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-Liganden neben drei breiten Signalgruppen für die chemisch nicht äquivalenten Protonen eines ($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$)-Liganden beobachtet. Bei 223 K sind die ($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$)-Protonen der Verbindungen zu drei scharfen Singulets separiert, das Resonanzsignal der beiden η^5 -gebundenen Cp-Liganden verbreitert sich aufgrund der stärker gehinderten Rotation des σ -gebundenen Cyclopentadienylsubstituenten. Bei 193 K können 2 breite Singulets der chemisch nicht äquivalenten ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-Liganden beobachtet werden. Bei dieser Temperatur setzt auch die Separierung der $\text{H}_\alpha / \text{H}_{\alpha'}$ und $\text{H}_\beta / \text{H}_{\beta'}$ -Protonen ein und das AA'BB'-Spinsystem wird deutlich. Bei 173 K ist die Verbindung **41** in sämtlichen dynamischen Prozessen gehindert

und alle möglichen Protonen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ sind chemisch inäquivalent geworden.

Der selbige dynamische Prozeß kann für die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ **42** beschrieben werden. Der Wechsel der Koordinationsmodi findet für den *Nt*Bu-substituierten Komplex **42** bei nur geringfügig unterschiedlichen Temperaturen im Vergleich zu **41** statt, wie aus der Tabelle 38 entnommen werden kann. Daraus leiten sich geringe Unterschiede in ihren physikalischen Kenngrößen, die in Tabelle 39 aufgeführt sind, ab.

Tabelle 39: Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien; Physikalisch-chemische Kenngrößen zum Fluktuationsverhalten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NR})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$; R = *t*Bu, SiMe₃).

| $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ 41 | | | versus | | $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})]$ 42 | | | |
|--|-----------|-----|------------------|--------|--|--------|----------------|-------|
| Austausch der Kerne | T_c [K] | | $\Delta\nu$ [Hz] | | k [s ⁻¹] | | G^* [kJ/mol] | |
| 2 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) \rightleftharpoons ($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$) | 293 | 273 | 124.04 | 104.03 | 551.10 | 462.21 | 56.34 | 52.74 |
| ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) \rightleftharpoons ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) | 223 | 223 | 151.85 | 224.1 | 674.65 | 995.5 | 42.0 | 41.3 |
| $H_\beta / H_{\beta'}$ | 193 | 223 | 60.02 | 40.0 | 266.66 | 177.8 | 37.6 | 44.5 |
| $H_\alpha / H_{\alpha'}$ | 193 | 203 | 64.82 | 80.0 | 287.99 | 355.5 | 37.5 | 39.2 |

Die Unterschiede, die sich aus der Diskussion der NMR-Spektren ergeben, sind zum einen zu gering, um Aussagen zum Donorverhalten einer *tert.*-Butyl-substituierten Imidogruppe im Vergleich zur N-Trimethylsilyl-Imidofunktion in den Komplexen des Typs $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NR})]$ zu machen. Die elektronischen sowie sterischen Unterschiede beider Substituenten beeinflussen die Dynamik der Prozesse nicht in der Weise, daß ein Trend aufgezeigt werden kann.

Die anhand der Molekülstrukturen festgestellte bessere Donorfähigkeit der *t*Bu-Imidofunktion wird jedoch durch die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie für den Haptizitätswechsel vom ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)- zum ($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$)-gebundenen Cp-Rest sowie der Separierung der beiden ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-koordinierten Liganden gestützt. Beide Prozesse sind für $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})]$ mit geringeren Aktivierungsenergien verbunden. Dies entspricht der

Charakteristik des besseren σ, π -Donors. Andererseits ist die Separierung der Protonen H_{α} , $H_{\alpha'}$ und H_{β} , $H_{\beta'}$ des $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ -koordinierten Liganden für $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ mit einer geringeren Aktivierungsbarriere verbunden. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß der stärkere Donor, die *t*Bu-Imidogruppe, die σ, π -Fluktuation begünstigt, aber infolge seines größeren sterischen Anspruchs (vgl. Kristallstrukturdaten (193 K) $\text{Ta-NCMe}_3 = 176.2(6)$ pm vs. $\text{Ta-NSiMe}_3 = 179.6(7)$ pm) die Rotationsbarriere um die M-C-Bindung des $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Substituenten erhöht.

Eine analoge Betrachtung wurde für die Niobverbindung, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ **40**, durchführt. Für den Vergleich wurden Berechnungen der GREEN-Gruppe^[167] zum Cp-Fluktuationsverhalten in Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ genutzt.

Tabelle 40: Markante Punkte des Fluktuationsprozesses.

| Markante Punkte | $[\text{Cp}_3\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)]$ 40 | $[\text{Cp}_3\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})]^{[167]}$ |
|---|---|--|
| Äquivalenz der drei Cp-Liganden | nicht bestimmt | 309 K |
| Separierung der beiden äquiv. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Liganden vom $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Ligand | > 313 K | 263 K |
| Separierung der beiden $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Liganden | $T_c = 233$ K | $T_c = 223$ K |
| Separierung der beiden $H_{\alpha} / H_{\alpha'}$ -Protonen | $T_c = 178$ K | 199 K |
| Separierung der beiden $H_{\beta} / H_{\beta'}$ -Protonen | $T_c = 178$ K | 188 K |

Tabelle 41: Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien; Physikalisch-chemische Kenngrößen zum Fluktuationsverhalten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NR})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$; R = *t*Bu, SiMe₃).

| $[\text{Cp}_3\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)]$ 40 | | | versus | | $[\text{Cp}_3\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})]^{[167]}$ | | | |
|--|-----------|-----|------------------|-------|--|--------|-----------------------|------|
| Austausch der Kerne | T_c [K] | | $\Delta\nu$ [Hz] | | k [s ⁻¹] | | G^\ddagger [kJ/mol] | |
| 2 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) \rightleftharpoons ($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$) | - | 263 | - | - | - | - | - | 43.4 |
| ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) \rightleftharpoons ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) | 233 | 209 | 120.0 | 436.8 | 533.5 | 1940.7 | 44.4 | 37.4 |
| $H_\beta / H_{\beta'}$ | 173 | 199 | 20.0 | 27.5 | 88.9 | 122.2 | 35.3 | 40.1 |
| $H_\alpha / H_{\alpha'}$ | 173 | 188 | 40.1 | 116.9 | 177.7 | 519.4 | 34.3 | 35.6 |

Für $[\text{Cp}_3\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)]$ **40** wurden die ¹H-NMR-Spektren nur bis 313 K aufgenommen. Bei dieser Temperatur hat der Haptizitätswechsel zu zwei ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)- und einem ($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$)-gebundenen Cp-Rest bereits stattgefunden. Die höhere Koaleszenztemperatur für den Prozeß, bei dem die drei Cp-Liganden inäquivalent werden, läßt eine deutlich höhere Aktivierungsenergie für **40** gegenüber $[\text{Cp}_3\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)]$ (43.4 kJ/mol) erwarten. Die Energie, die bei der Separierung der beiden η^5 -koordinierten Cp-Liganden aufgewendet werden muß, ist ebenfalls deutlich höher.

Die Bestimmung der $H_\alpha/H_{\alpha'}$ bzw. $H_\beta/H_{\beta'}$ -Koaleszenztemperatur und der $\Delta\delta$ -Werte der Signale ist durch die bei 173 K erhöhte Viskosität des Lösungsmittels erschwert und die exakte Berechnung der Geschwindigkeitskonstante und der Aktivierungsenergie mit Fehlern behaftet. Es werden jedoch geringere Aktivierungsenergien für die N-Silylimidoverbindung gegenüber $[\text{Cp}_3\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})]$ bestimmt. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen der bereits gegenübergestellten Tantalkomplexe.

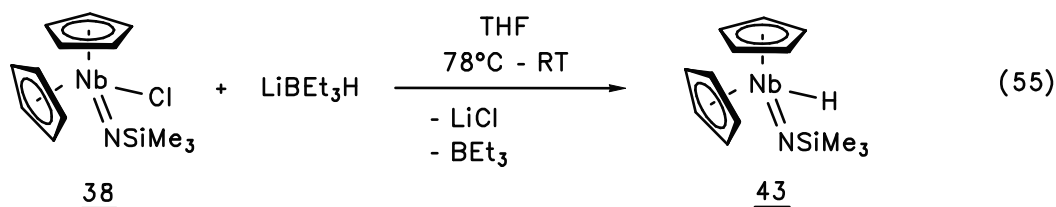
Somit ist für die Betrachtung der Komplexe $[\text{Cp}_3\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)]$ **40** und $[\text{Cp}_3\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})]$ ebenfalls der Trend zu formulieren, daß der stärkere Donor, die *t*Bu-Imidogruppe, die σ,π -Fluktuation begünstigt, aber infolge seines größeren sterischen Anspruchs die Rotationsbarriere um die M-C-Bindung erhöht.

Obwohl die Berechnungen mit Fehlern, die sich aus der Bestimmung der Koaleszenztemperatur sowie der Bestimmung der $\Delta\delta$ - bzw. $\Delta\nu$ -Werte ergeben, behaftet sind, kann als Fazit der temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen die aus den Molekülstrukturen von **41** und **42** gewonnene Aussage bestätigt werden.

4.3.2 EINFÜHRUNG EINES HYDRID-LIGANDEN

GREEN und Mitarbeiter versuchten mit $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ in Toluol $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ zu reduzieren und konnten dabei $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{H}]$ isolieren.^[168] Um die analoge N-Silylimido-Verbindung darzustellen, wurde LiEt_3H als Hydrierungsreagenz eingesetzt. Diese Syntheseroute hat sich für Komplexe des Typs $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{NR})_2\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W ; $\text{R} = t\text{Bu}$, Mes) als erfolgreich erwiesen.^[52]

Wird eine auf -78°C gekühlte Lösung von $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ **38** in THF mit 1.1 Äquivalenten einer 1.0 Molaren LiEt_3H -Lösung versetzt, kann eine Verfärbung nach Braun beobachtet werden. Die in glatter Reaktion gebildete Verbindung weist im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum Resonanzsignale auf, die die Bildung von $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{H}]$ nahelegen.



Ein Charakteristikum für derartige Komplexe^[52] besteht in der Kopplung des Hydridliganden mit den Protonen des $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Liganden. Somit spaltet das Signal der Cp-Liganden zum Dublett auf, was auch für **43** beobachtet werden kann. Die als hellgelbes Pulver aus Hexan ausfallende Verbindung weist im IR-Spektrum eine charakteristische Nb-H-Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1719 \text{ cm}^{-1}$ auf. Der Nb-H-Schwingung von $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{H}]$ wird eine Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 1733 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet.^[168] Massenspektroskopisch ist $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{H}]$ ebenfalls nachgewiesen. Obwohl die Darstellung der analogen Tantalverbindung nicht versucht wurde, ist die Bindungsfähigkeit der Komplexfragmente $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta) zu reinen σ -Substituenten gegeben.

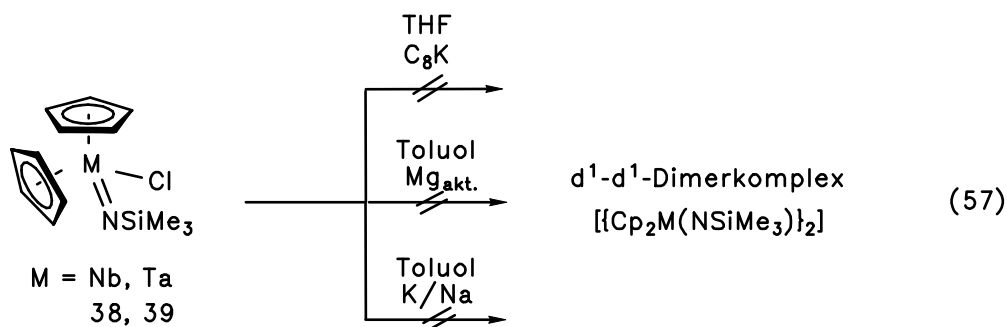
4.3.3 REDUKTION VON $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb: 38, Ta: 39)

Weiterhin sollte das Reduktionsverhalten der N-Silylimido-Komplexe des Typs $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb, Ta) untersucht werden, um weitere Parallelen oder Unterschiede beider Imidokomplexklassen, $[\text{M}\equiv\text{NCMe}_3]$ versus $[\text{M}\equiv\text{NSiMe}_3]$, herauszustellen.

Hierzu wurden $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb: 38, M = Ta: 39) mit C_8K in Toluol zur Reaktion gebracht.

Bei äquimolarem Umsatz mit C_8K werden in beiden Fällen die Edukte unter 50%-igem Ausbeuteverlust zurückerhalten. Eine Aufklärung des Reaktionsverlaufs war jedoch nicht möglich. Wird ein Überschuß an Reduktionsmittel verwendet, werden nur Produktgemische isoliert, deren Resonanzsignale in den NMR-Spektren keinen einheitlichen Verbindungen zugeordnet werden können. Zudem konnten die Ansätze nicht exakt reproduziert werden. Reaktionen unter identischen Reaktionsbedingungen verliefen unter Bildung von Substanzen mit hohem paramagnetischen Anteil.

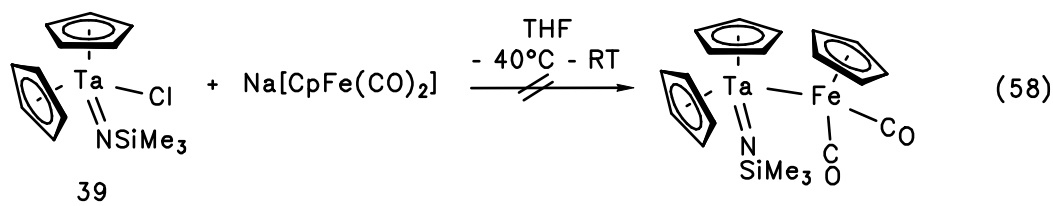
Der Wechsel zu anderen Reduktionsmitteln wurde als weitere Synthesemöglichkeit untersucht. Reaktionen von $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb: 38, M = Ta: 39) mit aktiviertem Magnesium nach Bogdanovic' (Magnesium-Anthracen)^[169] oder Kalium/Natrium-Legierung führten ebenfalls nicht zur Bildung von einheitlichen d^1 - d^1 -Dimerverbindungen, sondern stets zu Produktgemischen, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Die mangelnde Reproduzierbarkeit der Reaktionen lassen auf unkontrollierte Redoxreaktionen schließen.



4.3.4 UMSETZUNG MIT CARBONYLMETALLATEN

D. RUNGE gelang die Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen durch Umsetzung verschiedener Imidometallchloride der Metalle der 6. und 7. Gruppe mit Carbonylmetallaten wie $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$, $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ sowie $\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) über Alkalisalzeliminierung.^[31,58] Für $[\text{CpM}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) konnten mit dem Eisenmetallat Disubstitutionsprodukte erhalten und für $\text{M} = \text{Ta}$ ebenfalls der monometallierte Komplex synthetisiert werden. Es wurde aber gezeigt, daß $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ gegenüber $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ unreaktiv ist, während $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ den Heterozweikernkomplex (Nb-Fe) bildet.

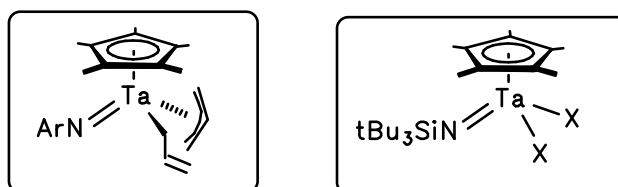
Da die Halbsandwich-Silylimidokomplexe nicht dargestellt werden konnten, wurde $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ unter analogen Reaktionsbedingungen mit $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ in THF umgesetzt. Unter langsamem Erwärmen von -40°C auf RT färbt sich die Reaktionslösung dunkelbraun.



Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums kann eine Nucleophile Substitution am Metallzentrum ausgeschlossen werden. Es können nur die Resonanzsignale des dimeren Komplexes $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2]$ sowie des Eduktes $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ zugeordnet werden. Die Ta-Cl-Bindung ist für eine nucleophile Substitution zu unreaktiv, so daß SET-Prozesse favorisiert werden.

4.3.5 (Me₃SiN)-SUBSTITUIERTE TANTALKOMPLEXE ALS KATALYSATOREN IN DER ETHYLEN-POLYMERISATION

In der Literatur sind die folgenden Tantalimidokomplexe als aktive Katalysatoren in der Ethylenpolymerisation beschrieben.^[25b]



Vor diesem Hintergrund sollten drei Trimethylsilylimido-Tantalverbindungen auf ihre Fähigkeit, als Katalysator in der Ethylenpolymerisation zu wirken, untersucht werden. Hierzu wurden [Cp*Ta(NSiMe₃)Cl₂] **35**, [Tp*Ta(NSiMe₃)Cl₂] **37** und [Cp₂Ta(NSiMe₃)Cl] **39** unter standardisierten Bedingungen (Toluol, T = 60°C, 2 bar C₂H₄, 0.1 mmol [Kat.], 10 mmol [Cokatalysator MAO]) getestet. Nur für Komplex **35** konnte nach dem Quenchen mit MeOH/HCl in geringen Mengen ein weißes Polymer erhalten werden.

Auch wenn die bisher untersuchten Komplexe in der Polymerisation von Ethen eher inaktiv sind, lohnen weitere Untersuchungen, die Reaktivität der Lewis-aciden Niob- und Tantal Komplexe zu nutzen. Vor allem die Abspaltung der Me₃Si-Funktion unter Bildung von Nitridometall-Komplexen kann neue Perspektiven zu katalytisch aktiven Komplexen eröffnen. Derartige Nitrido-Komplexe weisen ein hohes Potential in Katalyseprozessen auf^[16] und sind Gegenstand in der Forschungsarbeit der eigenen Gruppe sowie der Gruppen im DFG-Schwerpunktprogramm „Nitridobrücken“.^[14]

KAPITEL IV

REAKTIVITÄT EINER HETEROZWEIKERN-VERBINDUNG MIT LATENTEM MEHRFACHBINDUNGSCHARAKTER

1 KENNTNISSTAND

1.1 [M]-Fe(CO)₄-MEHRFACHBINDUNGEN

Aus der Cyclopentadienyl-Carbonyl-Komplexchemie ist die Ausbildung von Metall-Metall-Mehrfachbindungen gut bekannt. Beispielsweise reagieren die Dimere $[\{\text{CpM}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\}_2]$ unter Decarbonylierung zu Komplexverbindungen $[\{\text{CpM}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2]$ (M = Mo, W), die eine Dreifachbindung zwischen beiden Metallzentren aufweisen.^[117]

Die gezielte Knüpfung von Mehrfachbindungen durch Reaktion von mehrfach negativ geladenen Metallaten mit mehrfach positiv geladenen Metallelektrophilen ist hingegen nur wenig untersucht. Carbonylmetall-Fragmente mit $[\text{CH}_2]$ -Orbitalcharakter könnten eventuell mit korrespondierenden Imidometallfragmenten derartige Metall-Metall-Mehrfachbindungen knüpfen. Die Imidometallfragmente besitzen eher den Orbitalcharakter eines $[\text{SnR}_2]$ -Fragments. Sie zeichnen sich im Vergleich zu den $[\text{CH}_2]$ -isolobalen Fragmenten durch ein weiteres freies Akzeptororbital mit a_1 -Symmetrie aus. Diese Überlegungen finden im Isolobalkonzept^[4] und in der Cyclopentadienyl-Imidoligandanalogie^[11] ihren theoretischen Hintergrund.

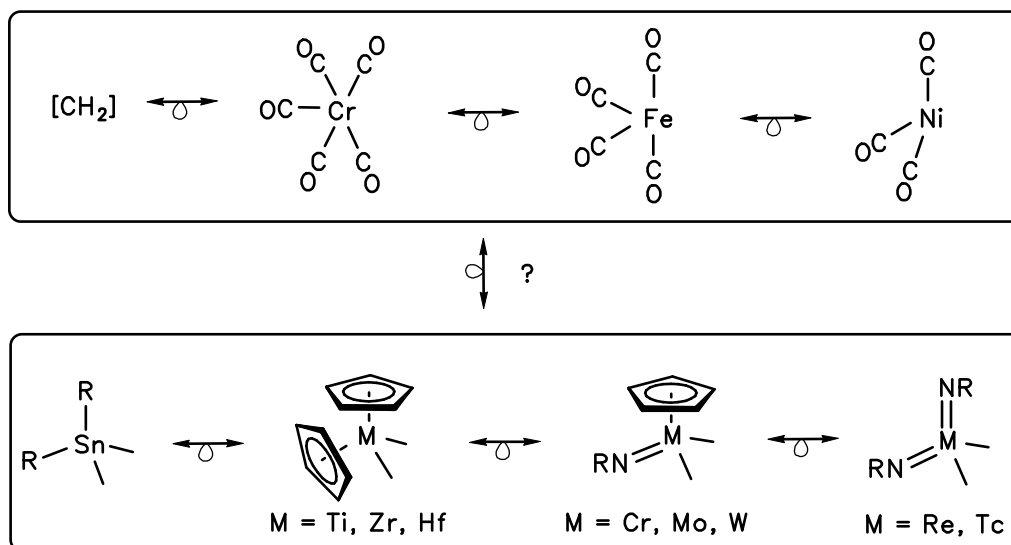
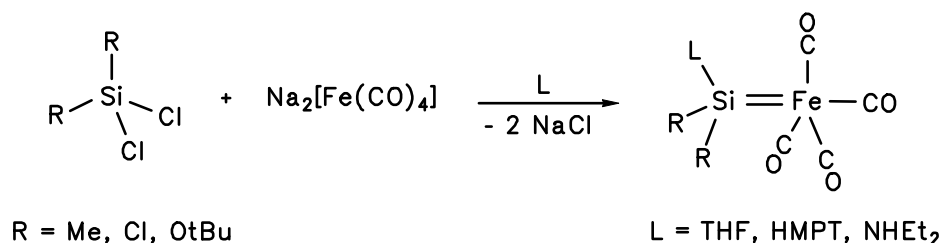
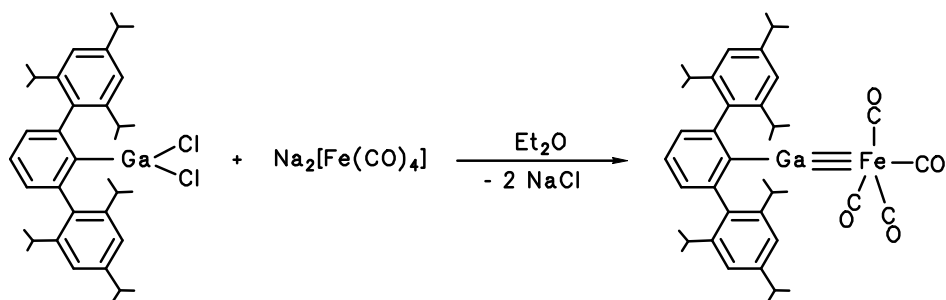


Abbildung 33: Isolobale Verwandtschaft von Carbonyl- und Imido-Metallfragmenten.

C. ZYBILL^[170,171] und Mitarbeiter berichteten über die Darstellung von Carbonylmetallat-substituierten Silylkomplexen, in denen ylidische Mehrfachbindungen zwischen $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und $[\text{SnR}_2(\text{L})]$ diskutiert werden. Diese ligandstabilisierten Silylenkomplexe werden als reaktive Zwischenstufen beispielsweise in der Rochow-Synthese angenommen.



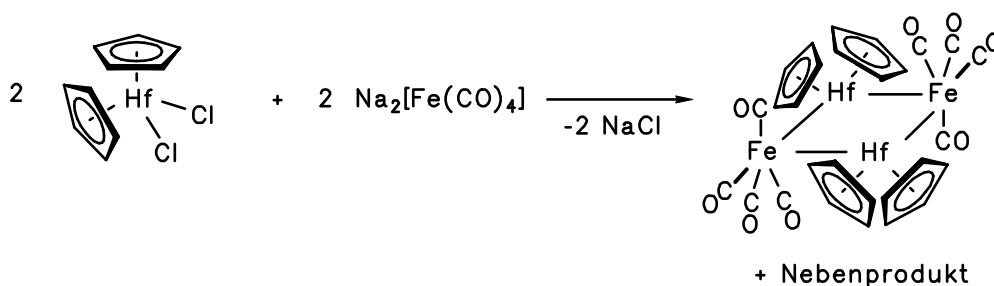
Eine neuere Arbeit berichtet über die Reaktion einer sterisch anspruchsvollen RGaCl_2 -Verbindung ($\text{R} = 2,6\text{-bis}(2,4,6\text{-triisopropylphenyl})\text{phenyl}$) mit dem Collmans-Reagenz $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Dabei wurde eine Zweikernverbindung - das erste Eisengallin - isoliert. Die Kristallstrukturdaten dieser Verbindung weisen auf eine Gallium-Eisen-Dreifachbindung hin.^[172,173] Anlaß zu dieser Aussage gibt der extrem kurze Ga-Fe-Abstand mit 222.48(7) pm, die kürzeste der bisher gefundenen Ga-Fe-Bindungen. Auch die C_{2v} -Symmetrie des Komplexes mit einer nahezu lineraren C_{Ph} -Ga-Fe-Achse sowie einer exakt trigonal bipyramidalen Koordination am Eisenzentrum unterstützen die Formulierung.



Auch andere Metalle der 3. Hauptgruppe bilden mit dem $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ -Dianion Komplexverbindungen, deren Bindungssituation ebenfalls theoretisch beleuchtet wurde.^[174] Die bekannten indiumsubstituierten Eisenmetallate, wie z.B. $[\text{Tp}^*\text{InFe}(\text{CO})_4]$ werden am besten als Lewis-Base/Lewis-Säure-Beziehung beschrieben.^[175] Thallium-Metallcarbonyl-Verbindungen konnten auch mit Hilfe der ^{205}Tl -NMR-Spektroskopie auf ihre Bindungsverhältnisse überprüft werden.^[176]

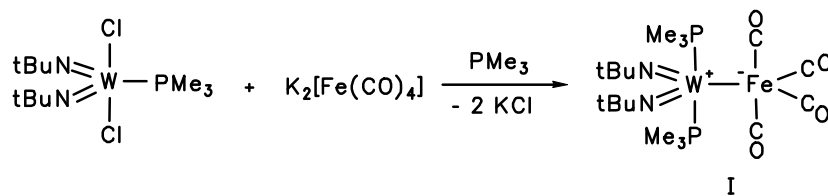
Besonders erwähnenswert ist die Studie von T.J. MARKS et al., die schon Ende der achtziger Jahre durchgeführt wurde.^[177] Dabei wurden Einflüsse von Donormolekülen auf die Chemie, Koordination und Geometrie von Komplexen der Elemente der 2. Nebengruppe (Zn, Cd, Hg) mit dem $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Fragment untersucht. Kristallstrukturdaten, IR-spektroskopische Befunde sowie chemische Verwandtschaftsbeziehungen werden als Kriterien zur Betrachtung von Bindungsverhältnissen herangezogen. Hierbei werden 3 mögliche Strukturtypen diskutiert. Es gibt rein ionische Verbindungen des Typs $[\text{M}]^{2+}[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, monomere, zwitterionische Isomere der Art $[\text{LM}^+-\text{Fe}(\text{CO})_4^-]$ sowie oligomere Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{L}_2\text{MFe}(\text{CO})_4]_n$ (M = Zn, Cd, Hg; n = 2,3,4; L = Donor-Ligand).

Zu Reaktionen des $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ -Metallats mit Übergangsmetall-Fragmenten, die sich isolobal zu $[\text{CH}_2]$ verhalten, ist eine Umsetzung mit $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ in der Literatur beschrieben.^[178] Dabei wird eine Verbindung erhalten, der anhand von IR-Daten, Löslichkeitseigenschaften und Reaktivität eine dimere Struktur zugeordnet wird. In Gegenwart einer Lewis-Base wie THF liegt der dimere Komplex im Gleichgewicht mit dem Monomer $[\text{Cp}_2(\text{thf})\text{HfFe}(\text{CO})_4]$ vor.



1.2 [(Me₃P)₂(*t*BuN)₂WFe(CO)₄] - EINE YLIDISCHE ZWEIKERNVERBINDUNG MIT LATENTEM MEHRFACH- BINDUNGSCHARAKTER

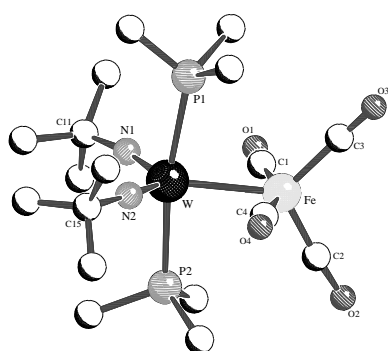
Dem Isolobalmodell folgend wurde in der eigenen Arbeitsgruppe untersucht, ob symmetrie-entsprechende Imidometall-Komplexfragmente eine vergleichbare Reaktivität zu dem [Cp₂Hf]-Fragment besitzen. D. RUNGE^[58] konnte erstmals durch die Umsetzung von [W(*Nt*Bu)₂(PMe₃)Cl₂] mit K₂[Fe(CO)₄] eine Heterozweikernverbindung isolieren, die in monomerer Form laut Kristallstrukturanalyse vorliegt.



[(Me₃P)₂(*t*BuN)₂WFe(CO)₄] I ist eine tiefgefärbte, violette Verbindung, die vollständig durch NMR-Spektroskopie, IR-Daten und Elementaranalyse charakterisiert wurde. Die Kristallstruktur des Komplexes weist einen der kürzesten bisher gefundenen Wolfram-Eisen-Abstände in Heterozweikern-Verbindungen mit 262.20(13) pm auf.

Beide Metallatome sind verzerrt trigonal bipyramidal von dem Ligandenregime umgeben. Auffallend ist, daß die *Nt*Bu- und PMe₃-Liganden am Wolframzentrum und die CO-Gruppen am Eisenzentrum auf Deckung stehen.

Zur Klärung der Bindungssituation in [(Me₃P)₂(*t*BuN)₂WFe(CO)₄] I wurden Extended-Hückel-MO-Rechnungen^[179] durchgeführt, da auf der Grundlage der Kristallstrukturanalyse keine der beiden möglichen Strukturisomeren, eine Heterozweikernverbindung unter Formulierung einer Doppelbindung oder eine zwitterionische, ylidische Verbindung, favorisiert werden konnte.



SCHAKAL

Abbildung 34:
Molekülstruktur von
[(Me₃P)₂(*t*BuN)₂WFe(CO)₄]
I im Kristall.

Um die Bindungssituation in **I** zu beschreiben, wurden zwei Annahmen formuliert. Es wird zum einen eine ideale C_{2v} -Symmetrie zu Grunde gelegt. Andererseits wird der Komplex **I** in ein d^0 -[W(N*t*Bu)₂(PMe₃)₂]²⁺- sowie in ein d^{10} -[Fe(CO)₄]²⁻-Fragment separiert. Die Berechnungen ergeben, daß die kurze W-Fe-Bindungslänge auf die elektrostatische Wechselwirkung in einem ylidischen, heterodinuclearen Komplex zurückzuführen ist. Die Bindungssituation zwischen beiden Metallen ist mit der in Schwefelyliden [H₂S⁺-CH₂⁻] durchaus vergleichbar. Die im Kristall von **I** gefundene Struktur stellt ein energetisches Minimum dar.

Im Fragment [W(NR)₂(PMe₃)₂] ist eines der Akzeptororbitale mit π -Symmetrie durch Wechselwirkung mit einem Liganden PMe₃ besetzt, so daß es nicht für eine π -Bindung zu einem eisenzentrierten, besetzten Orbital mit π -Symmetrie zur Verfügung steht.

D. RUNGE führte verschiedene Additionsreaktionen an der Ylid-Wolfram-Eisen-Bindung durch.^[58] Mit Reagenzien wie HBF₄, MeOTf oder [Au(PMe₃)Cl] sollte die Polarität der Bindung dokumentiert werden. Hierbei konnten jedoch nur paramagnetische Zersetzungsprodukte oder Feststoffe nicht weiter identifizierbarer Zusammensetzung erhalten werden.

Erfolgreich waren hingegen die Umsetzungen von [(Me₃P)₂(*t*BuN)₂WFe(CO)₄] mit dem Schwefelylid [Me₂S(O)CH₂] und den Chalkogeniden Schwefel, Selen und Tellur zu Verbindungen, denen die Zusammensetzung [(Me₃P)(*t*BuN)₂W(E)Fe(CO)₄] (E = CH₂, S, Se, Te) zugeschrieben wurde. Die Bindungssituation, insbesondere die Frage, ob in diesen Addukten noch eine Fe-W-Bindung existiert, konnte nicht kristallographisch dokumentiert werden. Die sich an Luft schnell zersetzende Verbindung [(Me₃P)₂(*t*BuN)₂WFe(CO)₄] ist inert gegenüber CO, CO₂ oder DMSO. Bei der Reaktion mit Methylnitril wurde ein Insertionsprodukt, [(Me₃P)(*t*BuN)₂W{ μ - η^2 (C,N): η^1 (C)-C=NMe)-N-CMe}Fe(CO)₃(CNMe)], NMR-spektroskopisch dokumentiert, das jedoch nur kurzzeitig bei Raumtemperatur in Lösung stabil ist.

2 AUFGABENSTELLUNG

Die Aufklärung der Bindungssituation in den Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{E})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ($\text{E} = \text{CH}_2, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) stand im Vordergrund des Interesses. Hierzu sollten Einkristalle gezüchtet und eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.

Weitere Umsetzungen von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(t\text{BuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ **I**, die weitere Einblicke in die Reaktivität des Komplexes gewähren, sollten durchgeführt werden. Als Reagenzien wurden beispielsweise Azide und Isocyanate zur Einführung einer $[\text{NR}]$ -Brückenfunktion zwischen beiden Metallen, H_2 und I_2 zur Bildung von unpolaren Heterozweikernverbindungen sowie SO_2 und Schwefel(VI)-Imide für Metathesereaktionen an der Imidofunktion in Betracht gezogen.

3 SYNTHESEPLANUNG

Die Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(t\text{BuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ wird entsprechend der Literaturvorschrift^[58] durchgeführt. Eine Auswahl der geplanten Folgereaktionen und der dafür möglichen Reagenzien ist in der folgenden Abbildung darstellt.

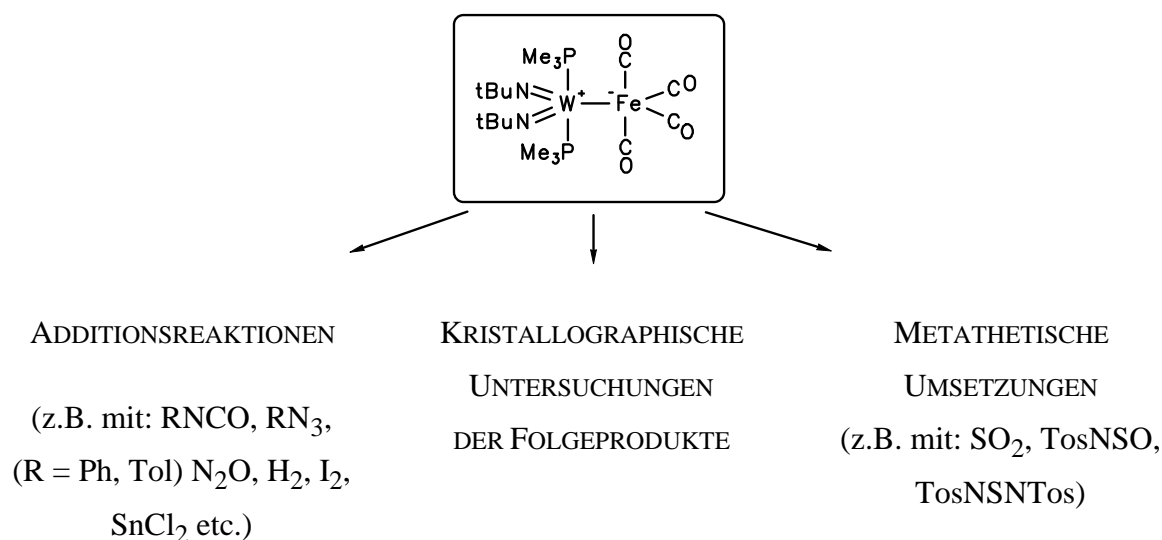
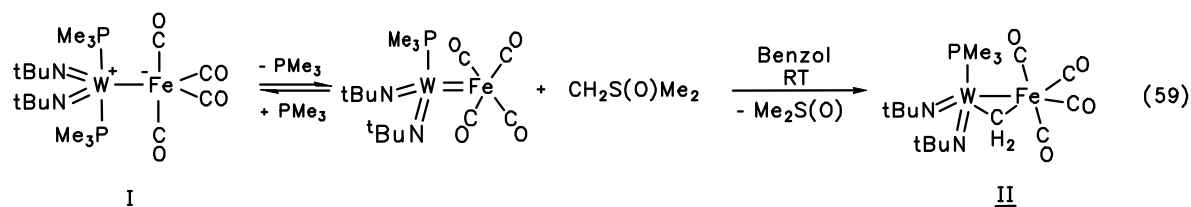


Abbildung 35: Geplante Umsetzungen mit $[(\text{Me}_3\text{P})_2(t\text{BuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$.

4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

4.1 INSERTIONSREAKTIONEN IN DIE DIPOLARE WOLFRAM-EISEN-BINDUNG

Wie D. RUNGE zeigen konnte, reagiert $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ **I** nahezu quantitativ in Benzol mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$.^[58] Ein exaktes stöchiometrisches Arbeiten wird durch den Farbumschlag von Violett nach Gelb bei äquimolarer Zugabe an $[\text{CH}_2]$ -Übertragungsreagenz ermöglicht.



Die erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sowie die IR-Spektren der Verbindung stimmten mit der Charakterisierung von D. RUNGE überein, so daß Kristallisationsversuche von **II** im Anschluß der Synthese durchgeführt wurden. Anhand der Analysendaten konnte keine eindeutige Beschreibung der Bindungsverhältnisse gegeben werden. Formulierungen eines CH_2 -verbrückten Komplexes ohne Metall-Metall-Bindung mit ylidischem Charakter oder die Koordination der Carbeneinheit am Wolframfragment, in der das $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Fragment als π -Akzeptor side-on koordiniert, wurden diskutiert.^[58]

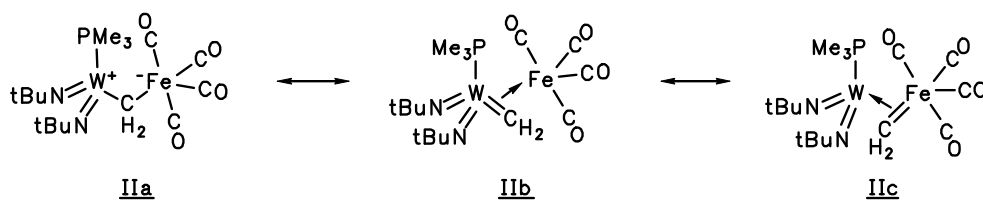
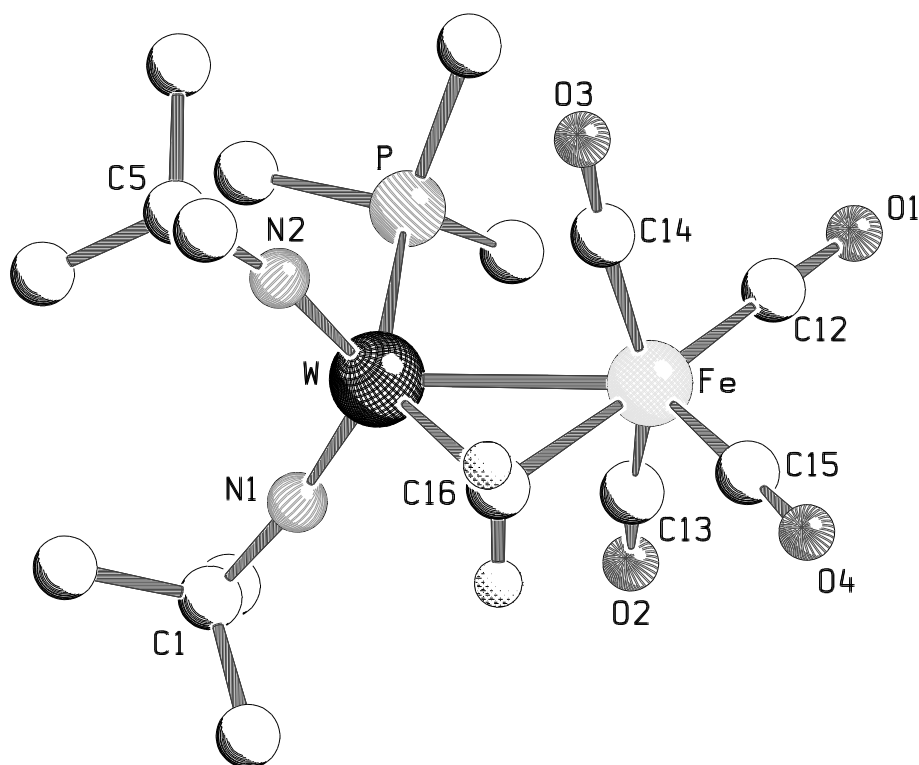


Abbildung 36: Mögliche Strukturisomere von $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{tBuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **II**.

4.1.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **II** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten Lösung von $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **II** in Acetonitril können bei -30°C geeignete Einkristalle der Verbindung in Form gelblicher Quader erhalten und eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr.: 11) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.



SCHAKAL

Abbildung 37: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **II** im Kristall.

Der Komplex **II** ist die erste kristallographisch untersuchte Verbindung, die eine carbenverbrückte Einfachbindung zwischen einem Wolfram-Fragment und einer $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Einheit enthält.

Das Wolframatom ist verzerrt quadratisch pyramidal von seinem Ligandenregime umgeben. Dabei bilden die $[\text{CH}_2]$ - und $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Einheit sowie der PMe_3 -Ligand und die *tert.*-Butylimidofunktion $\{\text{N}(2)\text{C}(\text{CH}_3)_3\}$ die quadratische Grundfläche des Koordinationspolyeders, in apicaler Position befindet sich der zweite Imidoligand $\{\text{N}(1)\text{C}(\text{CH}_3)_3\}$. Das Eisenatom ist hingegen verzerrt trigonal bipyramidal von den 4 Carbonylliganden und dem Wolfram-Fragment umgeben.

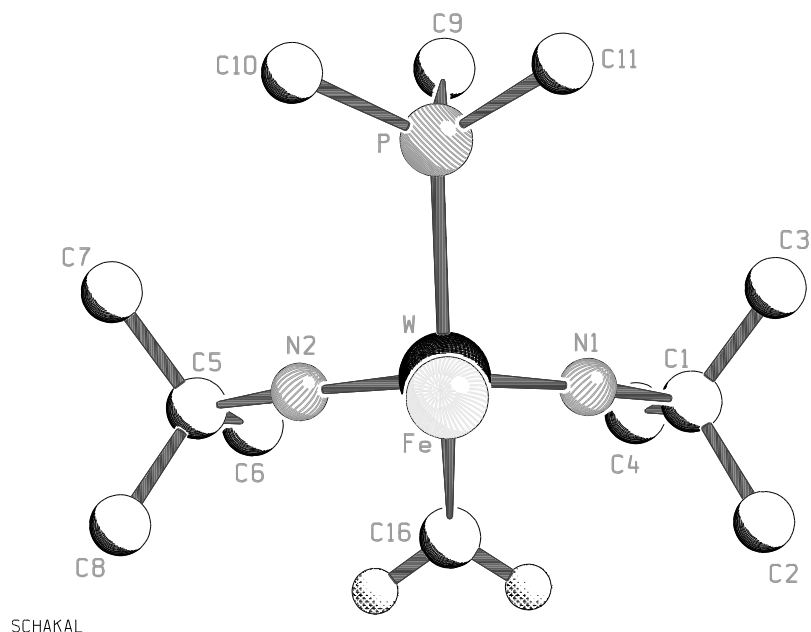


Abbildung 38: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **II** im Kristall- Blick entlang der Wolfram-Eisen-Bindung (Carbonylliganden werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt).

Das Kohlenstoffatom C(16), das Eisen- als auch das Phosphoratom liegen mit dem Wolframatom in einer Ebene. Wie in Abbildung 38 gezeigt ist, halbiert diese Ebene den Öffnungswinkel der beiden Imidoliganden N(1)-W-N(2). Ähnliche Anordnungen wurden auch in Alkinkomplexen gefunden (Abbildung 39).^[46] An Stelle des Alkins muß sich dementsprechend der η^2 -koordinierte Carbenkomplex $[\text{CH}_2=\text{Fe}(\text{CO})_4]$ gedacht werden.

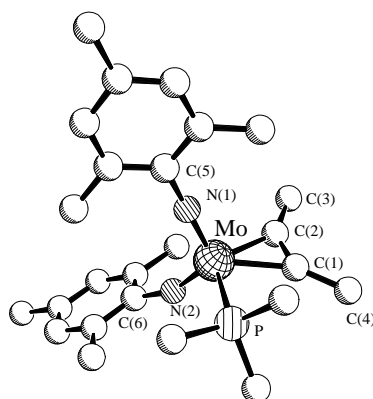


Abbildung 39: Molekülstruktur von $[(\text{MesN})_2\text{Mo}(\text{PMe}_3)(\text{PhCCPh})]$ im Kristall.^[46]

Tabelle 42a: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **II**.

| | | | |
|---------|----------|-----------|------------|
| W-Fe | 275.5(1) | W-C(16) | 209.0(6) |
| W-N(1) | 176.1(5) | Fe-C(16) | 209.6(6) |
| W-N(2) | 175.5(5) | W-P | 251.1(2) |
| P-C(9) | 181.1(7) | N(1)-W-Fe | 120.39(17) |
| P-C(10) | 181.7(7) | N(2)-W-Fe | 119.5(3) |
| P-C(11) | 180.4(7) | | |

Tabelle 42b: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der [Fe(CO)₄]-Einheit von **II**.

| | | | |
|----------|----------|------------|----------|
| Fe-C(12) | 178.8(8) | C(12)-O(1) | 115.1(8) |
| Fe-C(13) | 179.9(7) | C(13)-O(2) | 114.6(8) |
| Fe-C(14) | 179.7(7) | C(14)-O(3) | 114.3(8) |
| Fe-C(15) | 178.4(7) | C(15)-O(4) | 115.6(8) |

Tabelle 43a: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **II**.

| | | | |
|--------------|-----------|------------|------------|
| N(1)-W-C(16) | 104.1(2) | P-W-N(1) | 97.89(17) |
| N(2)-W-C(16) | 104.5(3) | P-W-N(2) | 95.92(17) |
| N(1)-W-N(2) | 118.6(2) | P-W-C(16) | 137.43(17) |
| W-N(1)-C(1) | 169.6(5) | P-W-Fe | 88.49(4) |
| W-N(2)-C(5) | 167.8(4) | W-C(16)-Fe | 82.3(2) |
| Fe-W-C(16) | 48.97(14) | C(16)-Fe-W | 48.75(17) |

Tabelle 43b: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der [Fe(CO)₄]-Einheit in **II**.

| | | | |
|------------|----------|---------------|----------|
| W-Fe-C(12) | 128.6(2) | Fe-C(12)-O(1) | 178.3(7) |
| W-Fe-C(13) | 79.5(2) | Fe-C(13)-O(2) | 175.0(6) |
| W-Fe-C(14) | 77.5(4) | Fe-C(14)-O(3) | 175.0(6) |
| W-Fe-C(15) | 129.1(2) | Fe-C(15)-O(4) | 177.6(6) |

Der Wolfram-Eisen-Abstand $W-Fe = 275.5(1)$ pm in **II** ist deutlich gegenüber der Ausgangsverbindung **I** mit $W-Fe = 262.20(13)$ pm verlängert.

Das gilt auch für den Vergleich mit einer verbrückten Struktur wie in $[Cp(tBuN)W(\mu-NHtBu)(\mu-CO)Fe(CO)Cp]OTf$, die eine $W-Fe$ -Einfachbindung von $263.6(3)$ pm aufweist.^[58] In der folgenden Abbildung und Tabelle sind einige literaturbekannte Wolfram-Eisen-Komplexe der Struktureinheit $[W](\mu-CR_2)[Fe]$ mit Bindungslängen und Bindungswinkeln aufgeführt.

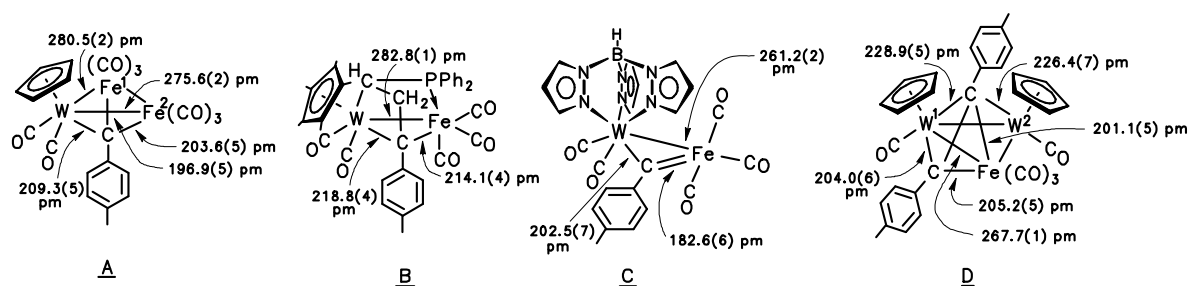


Abbildung 40: Literaturbekannte Beispielkomplexe mit ausgewählten Bindungslängen [pm].

Tabelle 44: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der Komplexe **A** - **D**.

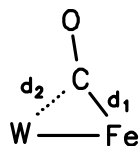
| Komplex | Bindungswinkel [°] | | |
|---------------------------|--|--|------------------------------------|
| | W-C-Fe | C-Fe-W | Fe-W-C |
| II | 82.3(2) | 48.75(17) | 48.97(14) |
| A ^[180] | Fe(1): 87.3(2) Fe(2): 83.7(2) | 48.2(1) 49.0(1) | 44.5(1) 47.2(1) |
| B ^[181] | 81.6(1) | 49.9(1) | 48.5(1) |
| C ^[182] | 85.3(3) | 50.6 | 44.2 |
| D ^[180] | W(1), C(1): 83.7(2) W(1); C(2): 78.6(2) W(2), C(1): - W(2); C(2): 79.6(2) | 47.9(2) 55.3(2) 57.3(2) 54.2(2) | 48.3(1) 46.2(1) - 46.1(1) |

(Werte ohne Standardabweichungen wurden nicht in der Literatur aufgeführt und sind der CSD entnommen.)

Der Wolfram-Eisen-Abstand in **II** liegt im Bereich einer Einfachbindung (260- 281 pm). Somit kann eine W-Fe-Bindung für Komplex **II** angenommen werden.

Insbesondere die Innenwinkel der Dreieckseinheit $[W(CH_2)Fe]$ stimmen mit den Bindungswinkeln der in der Literatur beschriebenen Komplexbeispiele gut überein und unterstützen somit die in Abbildung 36 formulierte Struktur **IIa**. Die Betrachtung als Strukturisomer, in dem ein Carbenkomplex $[CH_2Fe(CO)_4]$ eine side-on π -Koordination zum Wolframfragment ausbildet (Strukturisomer **IIc**), wird durch die Fe-C-Bindungslänge von 209.6(6) pm entkräftet. Solche Fe-C_{Carben}-Doppelbindungsabstände, wie beispielsweise im Komplex $[Tp^*W(CO)_2(\mu-\eta^2-C-Tol)Fe(CO)_3]$ mit Fe-C = 182.6(6) pm, liegen im Bereich von 180-190 pm. Strukturvorschlag **IIb** ist ebenfalls auszuschließen, da die W-C-Bindung mit 209.0(6) pm zu lang ist. Ein W-C_{Carben}-Abstand in einem durchaus vergleichbaren Wolframkomplex $[(Me_3P)_2W(=CHtBu)Cl_2(CO)]$ liegt bei 185.9 pm.^[183]

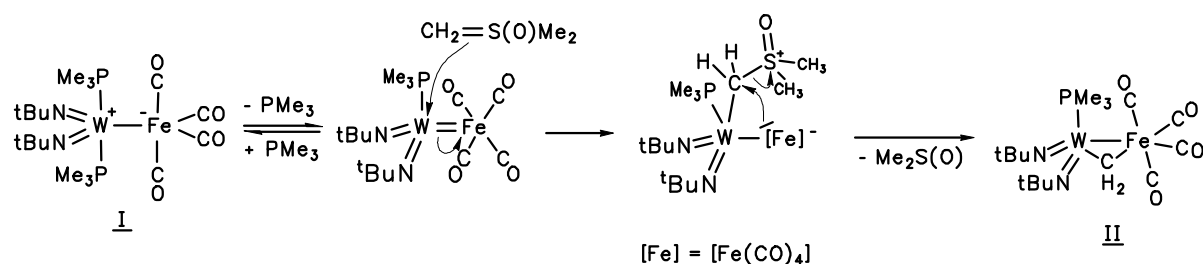
Die Abstände W-N(1) = 176.1(5) pm und W-N(2) = 175.5(5) pm sowie die zugehörigen Bindungswinkel W-N(1)-C(1) mit 169.6(5)° und W-N(2)-C(5) mit 167.8(4)° sind im typischen Bereich der W-N-Dreifachbindung eines Imidoliganden, der als 6-Elektronendonor fungiert.^[10]



Die Winkel an den C-Atomen der vier CO-Gruppen (175.0(6)°-178.3(7)°) sind nahezu 180°. Somit besitzen die Fe-C-O-Achsen eine hohe Linearität und sprechen gegen einen semi-verbrückenden Charakter der beiden axialen Liganden, denn eine Brückenposition sollte zu einer größeren Abwinkelung dieser Substituenten führen. Die axial koordinierenden Carbonylgruppen C(13)-O(2) und C(14)-O(3) schließen zum Wolfram-Atom einen Winkel von 157° ein. Unter Einbeziehung der Atomabstände $W \cdots C(13)$ und $W \cdots C(14)$ mit 304.0(2) pm und 294.1(2) pm kann der „Asymmetrie-Parameter α “^[184] bestimmt werden. α ist der Quotient aus $(d_2-d_1)/d_1$, der mit Werten zwischen $0.1 < \alpha < 0.6$ für eine semi-verbrückende Struktur der Carbonylliganden spricht. Die Werte von $\alpha_{C(13)} = 0.69$ und $\alpha_{C(14)} = 0.64$ unterstreichen die Formulierung der CO-Liganden als terminal koordinierende Gruppen. Die IR-Daten untermauern diesen Befund.

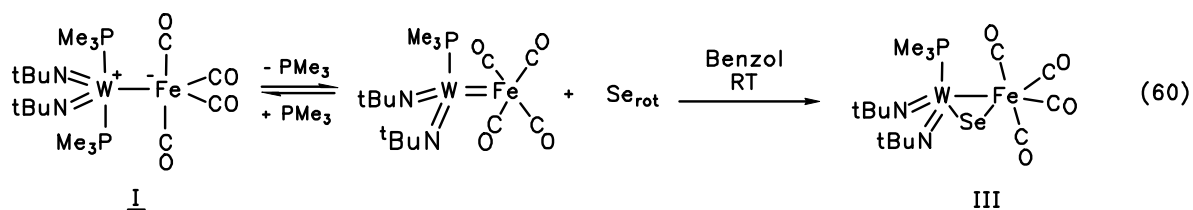
Mechanistische Überlegungen legen zur Bildung des Produktes ein vorgelagertes Gleichgewicht unter Abspaltung von PMe_3 im ersten Schritt nahe. Dies ist aus der Carbonylchemie hinreichend bekannt. Unter Abspaltung von CO wird die Reaktivität gesteigert, so daß Chalkogenatome insertieren können.^[185] Somit wird eine echte Doppelbindung zwischen beiden Metallzentren ausgebildet. Im zweiten Schritt greift das Schwefelylid über den nucleophilen Kohlenstoff am Wolframatom an. Der konzertierte Angriff des Elektronenpaares der W-Fe-Bindung an der CH_2 -Gruppe unter Abspaltung von

$\text{Me}_2\text{S}(\text{O})$ im Sinne einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ist weniger wahrscheinlich. Es sind sowohl die positive Ladung am Schwefelatom als auch die negative Ladung am Eisenfragment stabilisiert. Somit erscheint die Formulierung einer ionischen Zwischenstufe plausibel. Im folgenden Schema sind Überlegungen zum Mechanismus wiedergegeben:



Schema 20: Mechanistische Überlegungen zur Reaktion von $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{tBuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **II** mit $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$.

Die interessante Struktur der methylenverbrückten Wolfram-Eisen-Verbindung machte auf eine kristallographische Untersuchung der chalcogenverbrückten heterodinuclearen Komplexe neugierig. Exemplarisch wurde die Umsetzung von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ **I** mit rotem Selen in Benzol nachvollzogen. Das erhaltene Reaktionsprodukt konnte unter den genannten Reaktionsbedingungen ebenfalls quantitativ erhalten werden.



Die NMR-spektroskopischen Daten sowie die IR-Spektren stimmten mit der Charakterisierung der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{tBuN})_2\text{W}(\text{Se})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **III** überein, so daß auf massenspektroskopische Untersuchungen sowie CHN-Analyse verzichtet wurde und im Anschluß der Darstellung Kristallisationsversuche des orange-farbenen Pulvers durchgeführt wurden.

4.1.2 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{Se})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **III** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten Lösung von $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{Se})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **III** in Acetonitril konnten bei -30°C geeignete Einkristalle der Verbindung in Form orangefarbener Dreiecke erhalten und eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden. Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I4/m$ (Nr.: 87) mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. In jeder asymmetrischen Einheit ist ein Molekül des Lösungsmittels Acetonitril eingeschlossen.

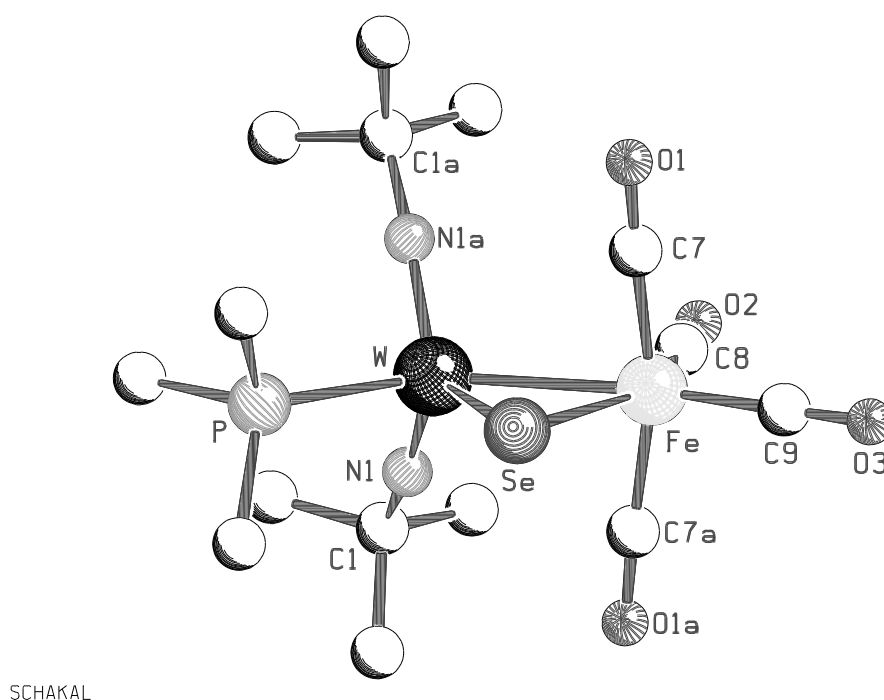
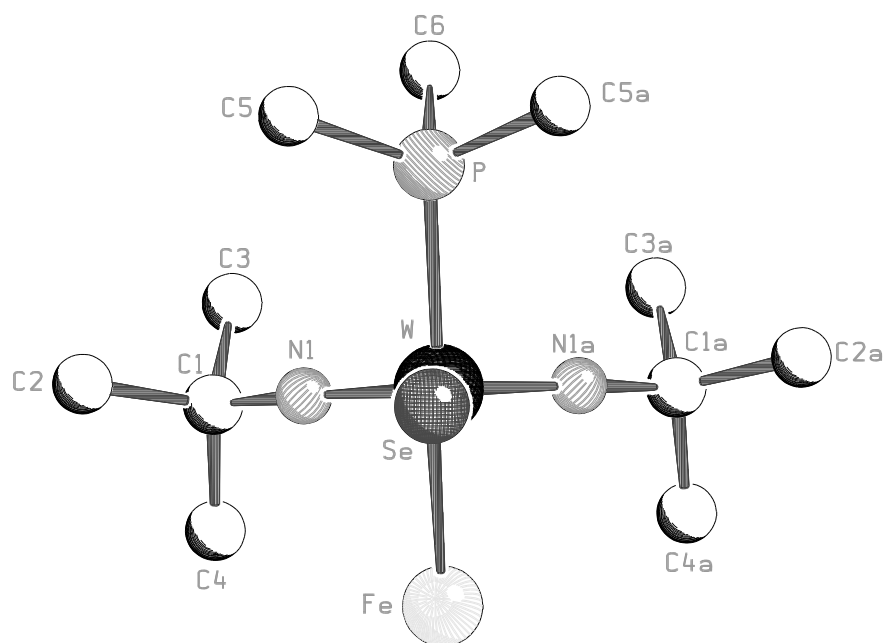


Abbildung 41: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{Se})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **III** im Kristall.

Das Molekül besitzt kristallographisch bedingt C_5 -Symmetrie. Dabei befinden sich die Atome C(8), Fe, Se, W und P auf speziellen Lagen. Die Spiegelebene verläuft durch die Atome P-W-Se-Fe-C(8). Im Gegensatz zu Verbindung **III** ist in diesem Komplex das Wolframatom verzerrt trigonal bipyramidal von den beiden Imidoliganden, der PMe_3 -Gruppe, dem Selen und dem Eisen-Fragment umgeben. Das Eisenatom ist verzerrt oktaedrisch von seinen 4 Carbonyl-Liganden, dem Selen und der Wolfram-Komplexeinheit koordiniert. Die Atome W, P, Se und Fe liegen in einer Ebene, die den Öffnungswinkel der Imidoliganden parallel zur Spiegelebene des Komplexes exakt halbiert. Folgende Abbildung verdeutlicht die Koordination der Liganden in **III**.



SCHAKAL

Abbildung 42: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{Se})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **III** im Kristall - Blick entlang der W-Se-Achse (Carbonylliganden werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt).

Tabelle 45a: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **III**.

| | | | |
|---------|----------|---------|-----------|
| W-Fe | 270.2(1) | W-P | 245.9(2) |
| W-N(1) | 174.5(6) | P-C(5) | 181.7(7) |
| W-N(1a) | 174.5(6) | P-C(5a) | 181.7(7) |
| W-Se | 252.4(1) | P-C(6) | 181.4(14) |
| Fe-Se | 243.7(1) | | |

Tabelle 45b: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Einheit in **III**.

| | | | |
|----------|-----------|-------------|-----------|
| Fe-C(7) | 179.7(7) | C(7)-O(1) | 113.4(9) |
| Fe-C(7a) | 179.7(7) | C(7a)-O(1a) | 113.4(9) |
| Fe-C(8) | 179.8(11) | C(8)-O(2) | 114.6(13) |
| Fe-C(9) | 175.7(10) | C(9)-O(3) | 114.4(12) |

Tabelle 46a: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **III**.

| | | | |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| Se-W-Fe | 55.46(3) | W-Fe-Se | 58.54(3) |
| W-Se-Fe | 65.99(4) | P-W-N(1) | 96.79(16) |
| W-N(1)-Se | 122.29(2) | P-W-N(1a) | 96.79(16) |
| W-N(1a)-Se | 122.29(4) | P-W-Se | 82.81(6) |
| N(1)-W-N(1a) | 115.1(4) | P-W-Fe | 138.27(6) |
| W-N(1)-C(1) | 166.9(5) | | |
| W-N(1a)-C(1a) | 166.9(5) | | |

Tabelle 46b: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der [Fe(CO)₄]-Einheit in **III**.

| | | | |
|------------|----------|----------------|-----------|
| W-Fe-C(7) | 83.8(2) | Fe-C(7)-O(1) | 177.3(7) |
| W-Fe-C(7a) | 83.8(2) | Fe-C(7a)-O(1a) | 177.3(7) |
| W-Fe-C(8) | 163.9(4) | Fe-C(8)-O(2) | 178.2(12) |
| W-Fe-C(9) | 90.9(3) | Fe-C(9)-O(3) | 179.3(11) |

Der W-Fe-Abstand ist mit 270.2(1) pm im Vergleich zu Verbindung **I** um rund 5 pm verkürzt, befindet sich aber im typischen Bereich einer Wolfram-Eisen-Einfachbindung. Im Vergleich zu den in der Literatur bekannten Abständen selenverbrückter Wolfram-Eisen-Zweikernverbindungen ist er jedoch stark verkürzt. Abbildung 43 zeigt vergleichbare Komplexe und zugehörige Bindungslängen.

Die Bindungswinkel um beide Zentralatome sind mit 55.46(3)° und 58.54(3)° aufgeweitet gegenüber den entsprechenden Innenwinkeln der Dreiecksanordnung, die bei der methylenverbrückten Verbindung angetroffen werden. Der Bindungswinkel am Selen ist dementsprechend mit 65.99(4)° stark verringert. Die beiden freien Elektronenpaare am Selen bewirken einen derartigen strukturellen Unterschied. In Tabelle 47 sind 4 Beispielskomplexe (**E-H**) aufgeführt, die strukturelle Analogien zu Komplex **III** zeigen.

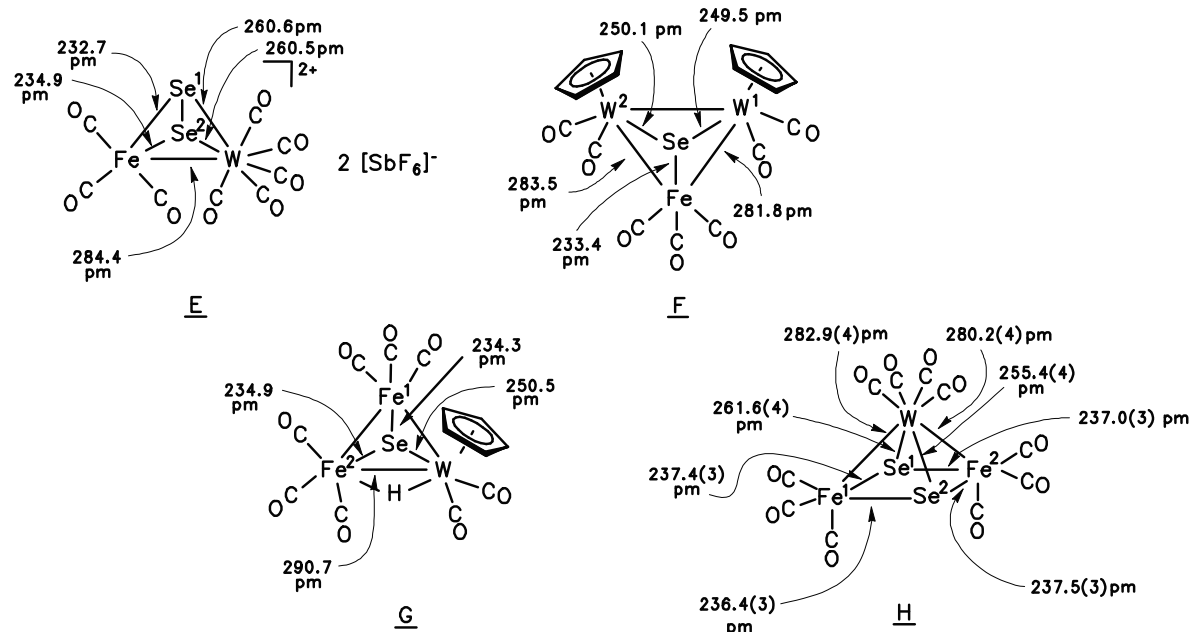


Abbildung 43: Literaturbekannte Beispielkomplexe $\mathbf{E}^{[186]}$, $\mathbf{F}^{[187]}$, $\mathbf{G}^{[188]}$ und $\mathbf{H}^{[189]}$ mit ausgewählten Bindungslängen [pm].

Tabelle 47: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der Komplexe \mathbf{E} - \mathbf{H} .

| Komplex | Bindungswinkel [°] | | |
|---------------------------|---------------------|----------|----------|
| | W-Se-Fe | Se-Fe-W | Fe-W-Se |
| III | 65.99(4) | 58.54(3) | 55.46(3) |
| E ^[186] | Se(1): 70.3(1) | 59.2(1) | 50.4(1) |
| | Se(2): 70.4(1) | 59.0(1) | 50.6(1) |
| F ^[187] | W(1): 71.33 | 56.99 | 51.35 |
| | W(2): 71.54 | 57.11 | 51.35 |
| G ^[188] | Fe(1): 70.36 | 57.53 | 52.11 |
| | Fe(2): 73.70 | 55.77 | 50.54 |
| H ^[189] | Se(1); Fe(1): 70.00 | 57.94 | 52.0(0) |
| | Se(2); Fe(1): 70.12 | 58.09 | 51.8(0) |
| | Se(1); Fe(2): 69.32 | 58.40 | 52.3(0) |
| | Se(2); Fe(2): 69.20 | 52.42 | 52.4(0) |

(Werte ohne Standardabweichungen wurden nicht in der Literatur aufgeführt und sind der CSD entnommen.)

Die Wolfram-Imidostickstoff-Abstände von W-N = 174.5(6) pm sind mit denen bekannter Wolframimido-Komplexe, in denen der Stickstoff-Ligand einen hohen Dreifachbindungsanteil aufweist, vergleichbar.^[46] Der Bindungswinkel der W-N(1)-C(1)-Achse weicht mit

166.9(4)° etwas von der Linearität ab. Der Bindungswinkel steht aber in keiner direkten Korrelation zur elektronischen Wirkung des Liganden.^[96]

Die P-W-Bindung ist mit 245.9(2) pm wie übrigens alle Bindungen des Komplexes im Vergleich zur carbenverbrückten Heterozweikern-Verbindung (251.1(2) pm) um ca. 5 pm verkürzt. Das Selenatom besitzt eine nicht so ausgeprägte Donorfunktion wie die CH₂-Gruppe in Verbindung **II**, so daß alle anderen σ, π -donierenden Liganden stärker zur Absättigung des Wolframzentrums herangezogen werden.

Die vier CO-Gruppen am Eisenmetallzentrum sind von einer hohen Linearität geprägt. Mit Winkeln von Fe-C-O = 177.3(7)°, 178.2(12)° und 179.3(11)° ist eine semiverbrückende Wirkung der Liganden ausgeschlossen. Die IR-Daten unterstreichen die terminale Koordination der Carbonylliganden.

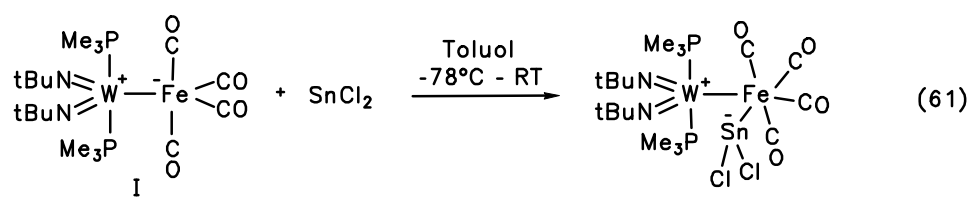
Neben der Aufklärung der Bindungssituation in den von D. RUNGE beschriebenen Komplexen **II** und **III** war Interesse an der Darstellung weiterer Insertionsprodukte vorhanden.

Im Bestreben, einen weiteren carbenverbrückten Heterozweikernkomplex zu erhalten, wurde [(Me₃P)₂(*t*BuN)₂WFe(CO)₄] mit (Me₃Sn)₂CN₂ in Toluol bei -78°C umgesetzt. Dabei konnte keine selektive Reaktion zu [(Me₃P)₂(*t*BuN)₂W{C(SnMe₃)₂}Fe(CO)₄] beobachtet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes wurde eine Me₃Sn-Gruppe bei δ = 0.12 ppm und ein Dublett bei δ = 1.21 ppm detektiert, das auf eine phosphorhaltige Verbindung schließen läßt. Versuche zur Kristallisation des rot-gelben Feststoffs aus Hexan führten zur Zersetzung der Probe. Wahrscheinlich ist die Darstellung des gewünschten Produktes wegen des sterischen Anspruchs der {C(SnMe₃)₂}-Einheit nicht möglich.

Die Umsetzung von [(Me₃P)₂(*t*BuN)₂WFe(CO)₄] mit dem Ketenyldenphosphoran (Ph₃PCCO) führte ebenfalls nicht zu der erhofften verbrückten Verbindung [(Me₃P)(*t*BuN)₂W(CPPh₃)Fe(CO)₄]. Die Trennung des Reaktionsgemisches durch Kristallisation und die Charakterisierung der entstandenen Produkte war nicht möglich.

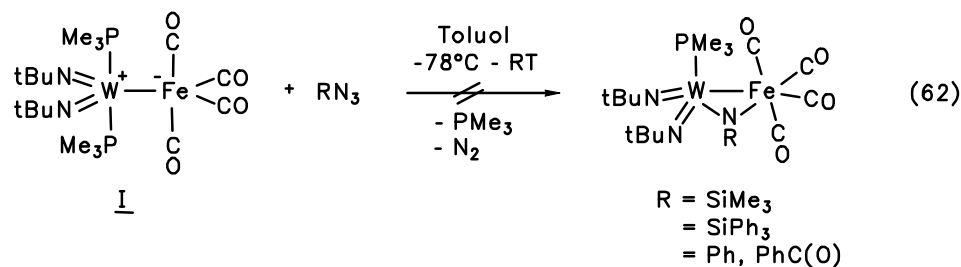
In der Literatur wurde jüngst über die erfolgreiche Synthese von Komplexen mit zweiwertigen Zinn- und Bleiverbindungen in verbrückender Koordination zwischen zwei Metallzentren, die über eine Einfachbindung verknüpft sind, berichtet.^[190] Die analoge Insertion einer (SnR₂)-Gruppe in die Wolfram-Eisen-Ylidbindung sollte durchaus möglich sein. Wird [(Me₃P)₂(*t*BuN)₂WFe(CO)₄] **II** in Toluol bei -78°C mit SnCl₂ umgesetzt, so kann bei langsamen Erwärmen der Lösung eine Farbänderung von Violett nach Rot beobachtet werden. Der ölige Rückstand, der nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels erhalten wird, läßt auf die Bildung von [(Me₃P)₂(*t*BuN)₂W(SnCl₂)Fe(CO)₄] schließen.

Im ^1H -NMR-Spektrum des roten Rückstandes wird ein Singulett bei $\delta = 1.43$ ppm für eine *tert.*-Butylgruppe und ein breites Triplet bei $\delta = 1.80$ ppm, das den PMe_3 -Liganden zugeordnet werden kann, beobachtet. Beide Protonensignale sind entsprechend der Integration der Resonanzsignale im Verhältnis 1 : 1 vorhanden. Wahrscheinlich findet keine Abspaltung des PMe_3 -Liganden statt. Ein denkbare Reaktionsprodukt ist in der folgenden Gleichung dargestellt:



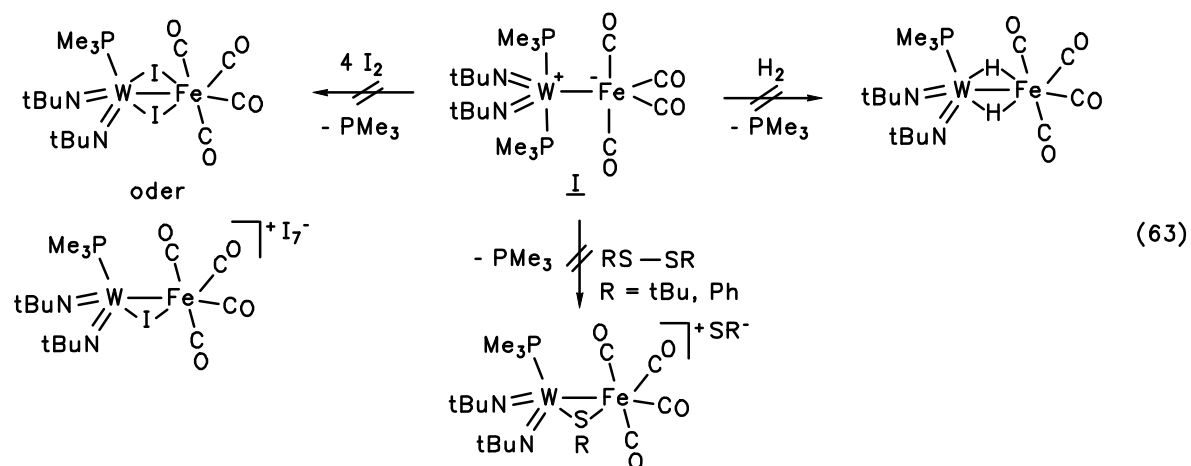
Die relativ schlechte Löslichkeit des Feststoffes läßt eine ylidische Struktur des Komplexes vermuten. Wird die Probe 24 h in CDCl_3 bei RT aufbewahrt, werden Folgereaktionen beobachtet. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten deuten auf die Bildung des bekannten Komplexes $[(\text{tBuN})_2\text{W}(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2]$ hin. Die Hauptsignale der Verbindung erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett bei $\delta = 1.43$ ppm für den NtBu -Liganden und als breites Quintett bei $\delta = 1.78$ ppm für die PMe_3 -Gruppe, die mit dem zweiten ^{31}P -Kern und dem Sn -Kern koppelt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 5.49$ ppm) sowie das ^{119}Sn -NMR-Spektrum ($\delta = 157.82$ ppm) untermauern die Bildung von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{W}(\text{SnCl}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 2052, 2039, 2000$ und 1933 cm^{-1} unterstreichen die Bildung einer Carbonylverbindung. Bei dem Versuch, den öligen Rückstand in CHCl_3 zu kristallisieren, werden jedoch ausschließlich Zersetzungsprodukte spektroskopiert.

Zur Synthese von Komplexen des Typs $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{tBuN})_2\text{W}(\text{NR})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ erschienen die Umsetzungen von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ **I** mit Organyl- und Elementaziden erfolgversprechend. Wie bereits erwähnt, dienen Azide häufig als Nitrenttransfer-Reagenzien.^[84,191] Die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ reagiert weder mit Heteroatom- noch Organyl-substituierten Aziden selektiv zu den gewünschten Verbindungen. In allen Fällen wird während des Erwärmens von -78°C auf RT eine Dunkelfärbung der Lösung beobachtet und nach Abziehen des Lösungsmittels Toluol ein Produktgemisch mit paramagnetischen Anteil erhalten. Die Verwendung von Isocyanaten, die nach Abspaltung von CO eine Nitreneinheit $[\text{NR}]$ freisetzen können, führte ebenfalls nicht zu den gewünschten Produkten.



Weiterhin wurde die Reaktivität von **I** gegenüber N_2O und $\text{PhI}=\text{NTos}$ untersucht. Eine denkbare Insertion von O und NTos in die W-Fe-Bindung unter Bildung von $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\mu\text{-E})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (E = O, Tos) und Abspaltung von N_2 bzw. PhI wurde nicht beobachtet. D. RUNGE versuchte die Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ durch die Umsetzung von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(t\text{BuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ mit Reagenzien wie PyNO oder Iodosylbenzol (PhIO), die jedoch in beiden Fällen mißlingen.^[58] Die beobachteten Zersetzungsreaktionen sind wahrscheinlich auf die hohe Oxophilie des Phosphors zurückzuführen. Der NTos-verbrückte Zweikernkomplex $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\mu\text{-NTos})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ wurde ebenfalls nicht isoliert, sondern nur ein Produktgemisch mit paramagnetischem Anteil erhalten.

In den folgenden Reaktionen von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(t\text{BuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ mit H_2 , I_2 und RS-SR (R = *t*Bu, Ph) sollten Komplexe mit unterschiedlich verbrückendem Liganden dargestellt werden.



Keine dieser Umsetzungen führte zur Bildung der gewünschten Produkte. Anhand der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren und IR-Daten kann nur die Bildung von nicht näher charakterisierten Phosphan-Carbonyl-Komplexen angenommen werden. Massenspektroskopie und CHN-Analyse geben keinen genaueren Aufschluß über die Zusammensetzung der

Produkte. Die Umsetzungen mit RS-SR (R = *t*Bu, Ph) führen zu Produkten mit hohem paramagnetischen Anteil.

In der Hoffnung, eine Cycloaddition an die Wolfram-Eisen-Doppelbindung zu beobachten, wurde in eine benzolische Lösung von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ Acetylen eingeleitet, was zur sofortigen Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches und zur vollständigen Zersetzung des Edukts führte.

4.2 METATHESEREAKTIONEN VON $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ **I**

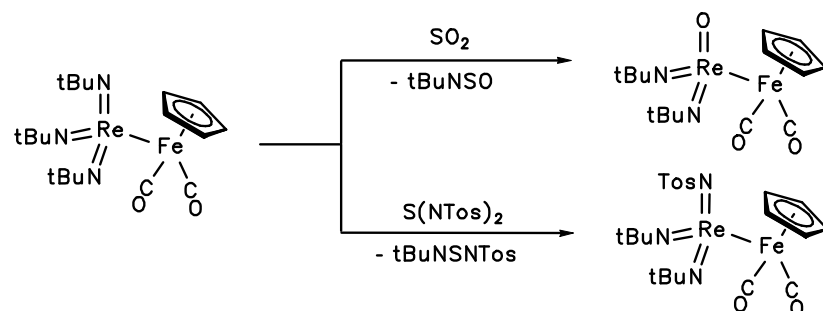
Neben Reagenzien, die zu Insertionsreaktionen führen sollten, wurden metathetisch agierende Verbindungen wie SO_2 und TosNSO, die mit $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ **I** zur Reaktion befähigt sind, eingesetzt. Der Austausch einer Imido-Funktion gegen einen Oxo- oder einen neuen Imidoliganden über eine [2+2]-Cycloaddition tritt jedoch nicht ein. Hierbei können nur Zersetzungsprodukte erhalten werden.

4.3 REAKTIVITÄT VON $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **II**

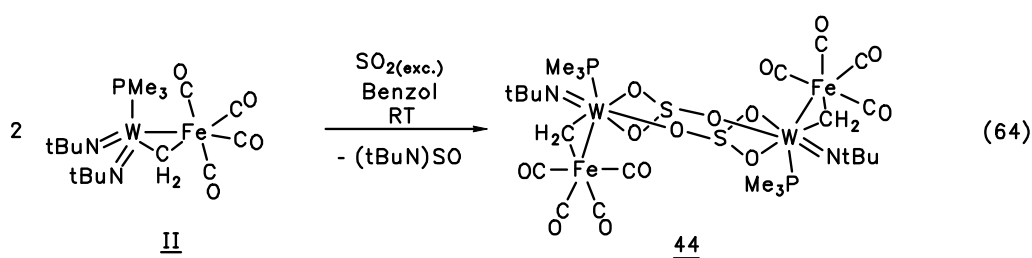
Da $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ in seiner Reaktivität zu Redoxreaktionen neigt, wurde die carbenverbrückte Verbindung auf ihr Synthesepotential untersucht. Hierbei sollte die Reaktivität des Metallzentrums erniedrigt sein und Reaktionen an der CH_2 -Brückenfunktion oder am Imidoligand stattfinden.

Bei der Protonierung mit HBF_4 tritt eine sofortige Farbänderung von Gelb nach Grün ein. Dabei werden nur paramagnetische Zersetzungsprodukte gebildet. Es bleibt zu beweisen, ob mildere Protonierungsreagenzien wie PyHCl , zu einer selektiven Reaktion am Imidostickstoffatom oder an der verbrückenden $[\text{CH}_2]$ -Einheit befähigt sind.

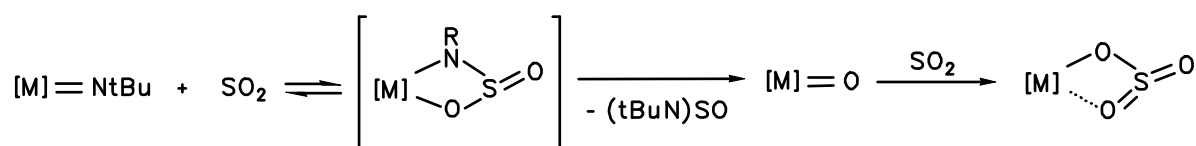
D. RUNGE konnte in ihrer Arbeit metathetische Umsetzungen an einer Heterozweikernverbindung, z.B. mit SO_2 oder verschiedenen Sulfinylimiden, wie TosNSO, TfNSO und $\text{S}(\text{NTos})_2$, aufzeigen.^[58] Dabei wurde eine Oxofunktion oder ein neuer Imidoligand in die Koordinationssphäre des Metalls eingeführt.



Vor diesem Hintergrund wurde in eine benzolische Lösung von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **II** SO_2 eingeleitet. Dabei ist eine Farbvertiefung der gelben Lösung zu beobachten. Im ^1H -NMR-Spektrum können Resonanzsignale einer *tert*.-Butylimidofunktion, einer PMe_3 -Gruppe sowie 2 diastereotop H-Atome einem (CH_2) -verbrückenden Liganden zugeordnet werden. Zum einen wurde eine Oxo-Imido-Verbindung diskutiert, zum anderen könnte SO_2 in verbrückende Stellung zwischen beide Metallzentren treten. In beiden Fällen entsteht ein chirales Wolframzentrum, das die Inäquivalenz der Methylenprotonen rechtfertigt. ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten unterstützen die ^1H -NMR-Befunde, lassen aber keine weitergehenden Aussagen zu. Wird das Lösungsmittel entfernt, verweisen die NMR-Spektren auf eine vollständige Zersetzung der Probe. Erneutes Einleiten von SO_2 führt nicht zu der Bildung der ursprünglichen Verbindung. Der Versuch wurde in Benzol wiederholt und die Probe bei RT zur Kristallisation gebracht. Die Kristallstruktur klärt die Reaktion mit einem durchaus überraschenden Ergebnis auf.



Die Produktbildung kann durch eine [2+2]-Cycloaddition von SO_2 an die Wolfram-Imido-Doppelbindung, bei der tBuNSO abgespalten wird, erklärt werden. Im nächsten Schritt erfolgt die selektive Insertion von SO_2 in die Wolfram-Sauerstoff-Bindung.



Verbindung **44**, die als Sulfito-Komplex betrachtet werden kann, stabilisiert sich unter Dimerisierung. Neben der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde die Verbindung durch IR-Spektroskopie charakterisiert. Starke Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 2060, 1995, 1975$ und 1962 cm^{-1} bestätigen das Vorliegen einer Carbonylverbindung, in der alle CO-Gruppen terminal koordiniert sind. Des weiteren können IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 1098, 1036, 975$ und 920 cm^{-1} S=O-Schwingungen zugeordnet werden.

4.3.1 MOLEKÜLSTRUKTUR VON

$[\{(\text{Me}_3\text{P})(\text{tBuN})\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4(\mu, \eta^2(\text{O}, \text{O})\text{-SO}_3)_2\}]$ **44** IM KRISTALL

Aus einer gesättigten benzolischen Lösung konnten bei RT geeignete Einkristalle der Verbindung $[\{(\text{Me}_3\text{P})(\text{tBuN})\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4(\mu, \eta^2(\text{O}, \text{O})\text{SO}_3)_2\}]$ **44** in Form gelblicher Quader erhalten und eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c (Nr.: 5) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. In jeder asymmetrischen Einheit ist ein Molekül des Lösungsmittels Benzol eingeschlossen.

44 ist der erste strukturell charakterisierte $\mu, \eta^2(\text{O}, \text{O})$ -Sulfito-Wolframkomplex.

Das Molekül kann als SO_2 -Additionsprodukt an $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{tBuN})(\text{O})\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ aufgefaßt werden. In der Mitte des Achtrings, der durch die beiden Wolframatome und die beiden Sulfitionen aufgespannt wird, verläuft ein Inversionszentrum. Durch die Symmetrieeoperation werden beide Molekülhälften um W(1) und W(1a) ineinander überführt. Das Wolframatom ist nahezu ideal pentagonal bipyramidal von seinem Ligandenregime umgeben. Die pentagonale Ebene wird durch die Atome O(1), O(2), Fe(1), C(8) und P(1) gebildet, deren einzelne Winkel in Summe 363.58° ergeben (s. Tabelle 48a). Die beiden apicalen Positionen werden durch das Stickstoffatom der Imidofunktion und das Sauerstoffatom O(3) gebildet, deren Achse mit $168.9(2)^\circ$ eine hohe Linearität aufweist.

Das Eisenatom wird nahezu ideal oktaedrisch von den 4 Carbonylliganden, dem C(8)-Atom der Methylenbrücke und dem Wolframzentrum koordiniert. Die Winkelsumme in der Ebene um das Eisenzentrum ergibt ideal 360.0° (s. Tabelle 49a), die dazu senkrecht stehende Achse des Oktaeders wird durch C(9)-Fe-C(12) mit $174.6(4)^\circ$ gebildet.

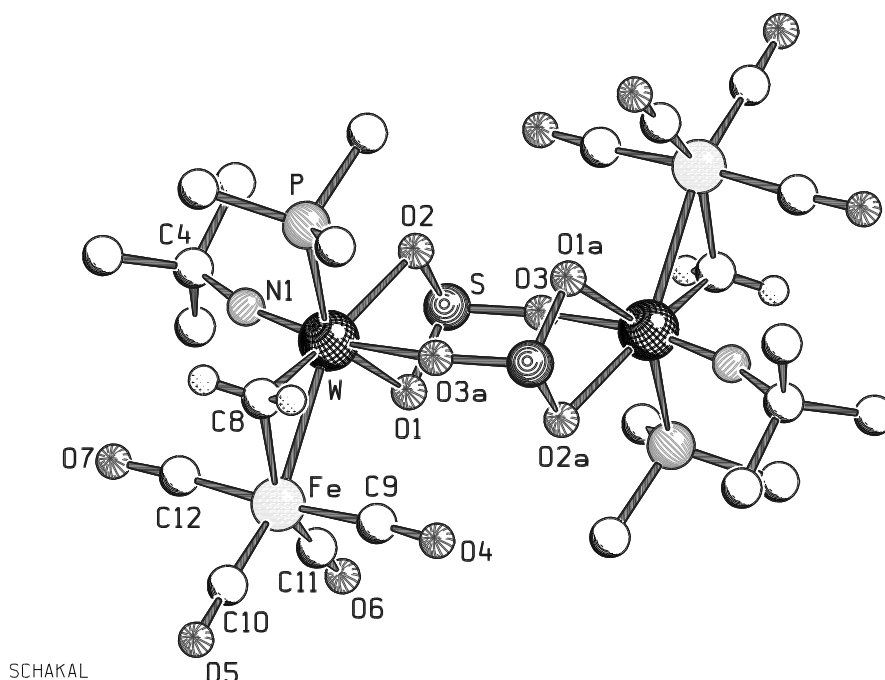


Abbildung 44: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4(\mu, \eta^2(\text{O}, \text{O})\text{-SO}_3)_2]$ **44** im Kristall.

Tabelle 48a: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **44**.

| | | | |
|---------|----------|---------|----------|
| W-Fe | 273.4(1) | W-P | 250.0(2) |
| W-N | 172.0(5) | P-C(5) | 180.8(9) |
| W-O(1) | 211.8(4) | P-C(5a) | 181.0(9) |
| W-O(2) | 214.1(4) | P-C(6) | 178.7(7) |
| W-O(3a) | 219.8(4) | | |
| W-C(8) | 211.1(6) | Fe-C(8) | 205.5(6) |

Tabelle 48b: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Einheit in **44**.

| | | | |
|----------|----------|------------|-----------|
| Fe-C(9) | 181.1(8) | C(9)-O(4) | 114.2(9) |
| Fe-C(10) | 177.5(7) | C(10)-O(5) | 114.0(8) |
| Fe-C(11) | 175.8(9) | C(11)-O(6) | 114.6(11) |
| Fe-C(12) | 178.5(8) | C(12)-O(7) | 115.0(9) |

Tabelle 49a: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **44**.

| | | | |
|----------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------|
| P-W-O(2) | 82.37(12) | C(8)-Fe-W | 49.88(16) |
| O(2)-W-O(1) | 66.28(16) | W-Fe-C(11) | 98.7(3) |
| O(1)-W-Fe | 91.10(11) | C(11)-Fe-C(10) | 108.1(4) |
| Fe-W-C(8) | 48.13(17) | C(10)-Fe-C(8) | 103.4(3) |
| C(8)-W-P | 75.70(17) | $\Sigma^\circ (\angle \text{Fe})$ | 360.08 |
| $\Sigma^\circ (\angle \text{W})$ | 363.58 | W-C(8)-Fe | 82.0(2) |
| N-W-O(3a) | 168.9(2) | W-N(1)-C(4) | 164.6(5) |

Tabelle 49b: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der $[\{\text{W-SO}_3\}_2]$ -Einheit in **44**.

| | | | |
|-------------|----------|--------------|-----------|
| W-O(1)-S | 97.3(2) | O(1)-S-O(2) | 97.1(2) |
| W-O(2)-S | 97.0(2) | O(3a)-W-O(1) | 86.11(15) |
| O(1)-S-O(3) | 107.6(2) | O(3a)-W-O(2) | 80.38(14) |
| O(2)-S-O(3) | 107.3(2) | | |

Tabelle 49c: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Einheit in **44**.

| | | | |
|------------|----------|---------------|-----------|
| W-Fe-C(9) | 88.6(2) | Fe-C(9)-O(4) | 175.2(6) |
| W-Fe-C(10) | 153.3(3) | Fe-C(10)-O(5) | 178.5(8) |
| W-Fe-C(11) | 98.7(3) | Fe-C(11)-O(6) | 179.7(11) |
| W-Fe-C(12) | 87.8(2) | Fe-C(12)-O(7) | 175.3(7) |

Neben verschiedenen Alkali- und Erdalkalisulfit-Komplexen^[192] sind auch einige Übergangsmetall-Komplexe dieses Typs bekannt. Abbildung 45 zeigt einige dieser Verbindungen mit einer zu Komplex **44** verwandten Struktureinheit.

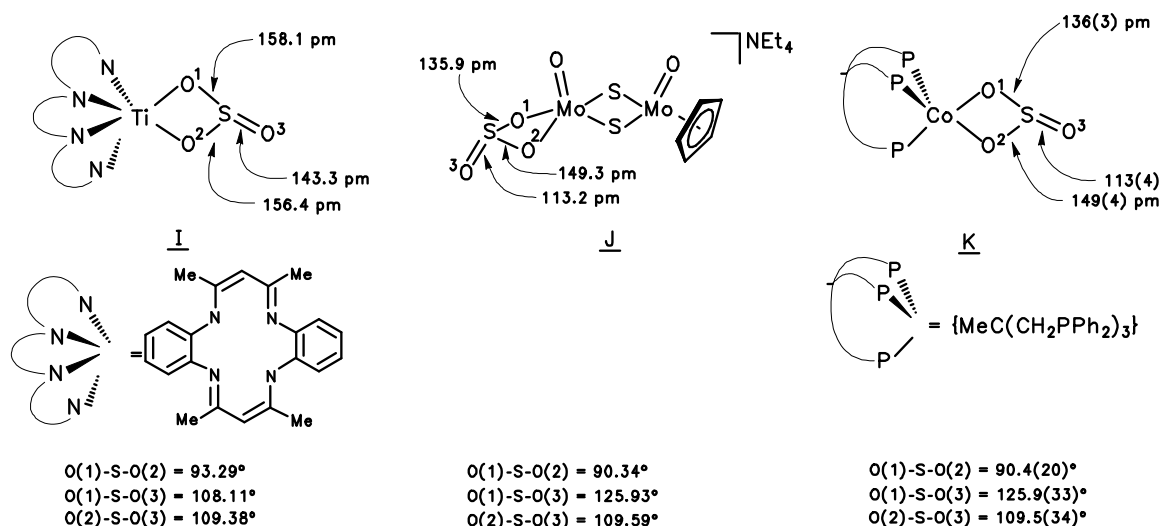


Abbildung 45: Literaturbekannte Sulfito-Komplexe **I**^[193], **J**^[194] und **K**^[195].

(Werte ohne Standardabweichungen sind nicht in der Literatur aufgeführt und sind der CSD entnommen.)

Die Geometrie der $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})(\text{O})\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ -Einheit im Komplex **44** ist durchaus mit der in **II** zu vergleichen. Die Dreiecksstruktur $[\text{W}-(\text{CH}_2)-\text{Fe}]$ weist nahezu die gleichen Innenwinkel und Bindungslängen wie die in $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ auf. Die Wolfram-Eisen-Bindung ist mit 273.4(1) pm in **44** gegenüber **II** (275.5(1) pm) verkürzt. Der geringere Bindungsabstand ist möglicherweise auf den Austausch der zweiten Imidogruppe gegen den SO_3^{2-} -Liganden zurückzuführen. Daraufhin fungiert das elektronenreiche Eisenfragment $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ als stärkerer Elektronendonator an das Wolframzentrum in Komplex **44** verglichen mit seiner Donorstärke in Komplex **II**.

Der Wolfram-Stickstoff-Abstand ($\text{W}-\text{N} = 172.0(5)$ pm) und die C(4)-N-W-Achse mit $164.6(5)^\circ$ weisen auf einen Imidoliganden als 6-Elektronendonator hin. Der σ, π -Donoreinfluß der (*t*BuN)-Gruppe wirkt sich ebenfalls auf den W-O-Abstand des trans-ständigen Sauerstoffs aus. Die Bindung W-O(3) ist mit 219.8(4) pm im Vergleich mit den beiden anderen Abständen $\text{W}-\text{O}(1) = 211.8(4)$ pm und $\text{W}-\text{O}(2) = 214.1(4)$ pm um ca. 6 pm stark verlängert. Auch im Vergleich mit anderen Wolfram-Sauerstoff-Einfachbindungen ist der W-O(3)-Abstand stark verlängert (s.Kapitel I, Verbindung **16**).

Die Geometrie der „ SO_3 -Einheit“ weist auf eine Insertion von SO_2 in eine W-O-Doppelbindung hin, die als Mechanismus zur Bildung von **44** angenommen wird. Nicht nur die Bindungslängen von S-O(1) und S-O(2) mit 156.2(4) und 154.4(4) pm, sondern auch die Bindungswinkel um den Schwefel (s.Tabelle 49b) weisen auf eine nahezu ideale

Tetraedersymmetrie hin, wobei das freie Elektronenpaar die vierte Koordinationsstelle besetzt.

Die Carbonylliganden sind von einer hohen Linearität geprägt und schließen eindeutig eine Semiverbrückung aus (s. Tabelle 49c).

Der Versuch stöchiometrisch 1 : 1 und 1 : 2 mit N-Tosylsulfinylamid, TosNSO, eine zur Darstellung von **44** vergleichbare metathetische Umsetzung zu erhalten, scheiterte. Es konnte nur ein Produktgemisch erhalten werden, das nicht durch Kristallisation getrennt werden konnte.

Wird in eine benzolische Lösung von **II** CO eingeleitet, so wird das Edukt quantitativ zurückerhalten. Die erhoffte Substitution des Phosphanliganden findet nicht statt.

4.4 VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG WEITERER KOMPLEXE MIT METALL-METALL-MEHRFACHBINDUNG

Für das Syntheseziel, der Darstellung neuer Imidometall-Carbonylmetall-Zweikernkomplexe mit Mehrfachbindungscharakter wurden wiederum das Isolobalkonzept^[4] und die Cyclopentadienyl-Imido-Analogie^[11] als theoretischer Hintergrund genutzt. Folgende Komplexe versprechen in Umsetzungen mit $K_2[Fe(CO)_4]$ zu Verbindungen zu reagieren, die eine ähnliche Bindungssituation wie $[(Me_3P)_2(tBuN)_2WFe(CO)_4]$ aufweisen:

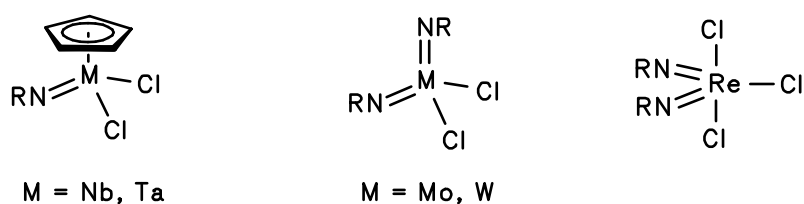


Abbildung 46: Difunktionelle Imidometall-Komplexe der 5., 6. und 7. Gruppe.

Weder die Cp- noch Cp*-substituierten Imidokomplexe des Niobs und Tantals reagieren selektiv mit dem zweifach anionischen Carbonylmetallat $[Fe(CO)_4]^{2-}$ via Alkalisalz-eliminierung. Auch in Gegenwart von Donorliganden, wie z.B. PMe_3 , PPh_3 oder Pyridin, wurden nur paramagnetische Zersetzungsprodukte isoliert.

Gleiches gilt für die Verwendung von $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_3]$ als Elektrophil. Die Substitution eines Chloro- gegen einen *tert.*-Butylsulfid-Liganden mit $[\text{CH}_3\text{PPh}_3]\text{StBu}$ zu $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2\text{StBu}]$ erwies sich in Reaktion mit Phosphoryliden als entscheidend.^[196] Versuche, die PMe_3 -substituierte Verbindung $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{StBu})(\text{PMe}_3)]$ als Edukt zu synthetisieren, scheiterten. Es wurde stets ein Produktgemisch erhalten, das nicht durch Kristallisation aufgetrennt werden konnte.

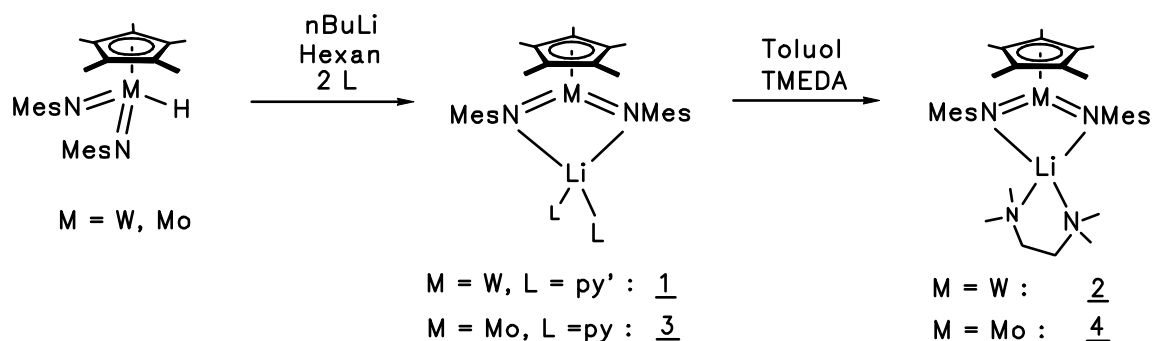
Die Perspektive in der Chemie der polaren Heterozweikernkomplexe mit Mehrfachbindungscharakter besteht in Versuchen, eine zum Wolframfragment analoge Rheniumdiimido-Verbindung des Typs $[(t\text{BuS})(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{ReFe}(\text{CO})_4]$ zu synthetisieren und ihr Reaktivitätspotential hinsichtlich Insertionsreaktionen zu untersuchen.

ZUSAMMENFASSUNG

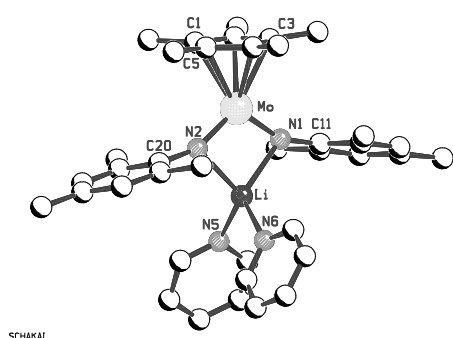
Die vorliegende Dissertation befaßt sich mit der Verwandtschaftsbeziehung der Imido-Komplexchemie zur Carbonyl- und Metallocen-Komplexchemie. Besonderes Augenmerk gilt dem Vergleich hinsichtlich Struktur- und Reaktivitätsprinzipien von d-elektronenreichen Carbonylkomplexen mit d-elektronenarmen Imidokomplexen, die in empirisch abgeleiteter Isolobalanalogie zueinander stehen. Das Konzept der Cyclopentadienyl-Imido-Ligandanalogie schafft einen weiteren Bezug der Imidometallchemie zur Metallocenchemie, deren Vertreter in gleicher Weise nach analogen Reaktivitätsmerkmalen untersucht werden.

Bei der Gegenüberstellung der 3 Komplexklassen sind im ersten Teil die Metallate Ankerpunkt der Betrachtung.

Durch Deprotonierung gelingt es, die Hydrido-substituierten Komplexe des Typs $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NMes})_2\text{H}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) in die Metallate $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{W}$, $\text{L} = \text{py}'$: 1; $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{L} = \text{py}$: 3) zu überführen. Diese Syntheseroute ist bereits für Carbonyl- und Metallocenmetallate etabliert und kann auf Imidokomplexe übertragen werden. Dabei findet die Umpolung des Imidometallzentrums von einem d^0 -Lewis-aciden zu einem d^2 -Lewis-basischen Komplexfragment statt.

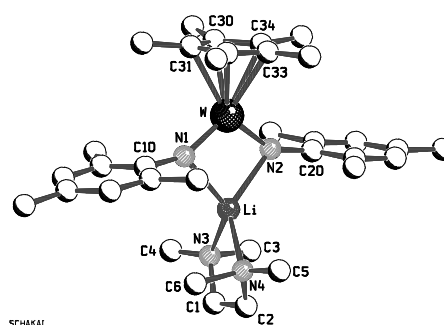
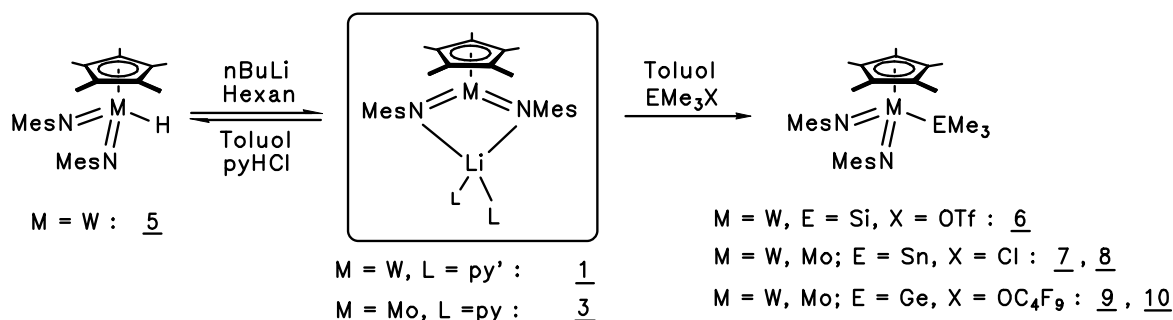


Derartige d^2 -konfigurierte Imidokomplexe des Halbsandwich-Typs werden zum ersten Mal generiert.

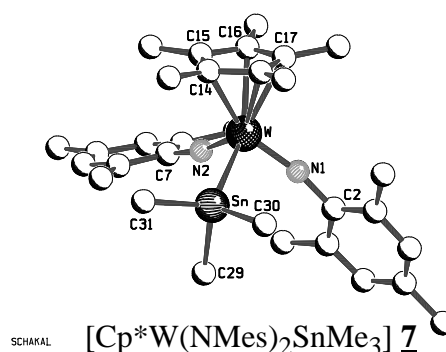
[Cp*Mo(NMes)₂Li(py)₂] 3

Durch Umsetzungen mit stärkeren N-Donorliganden wie TMEDA lassen sich leicht Substitutionsreaktionen in der Ligandensphäre des Lithiums durchführen.

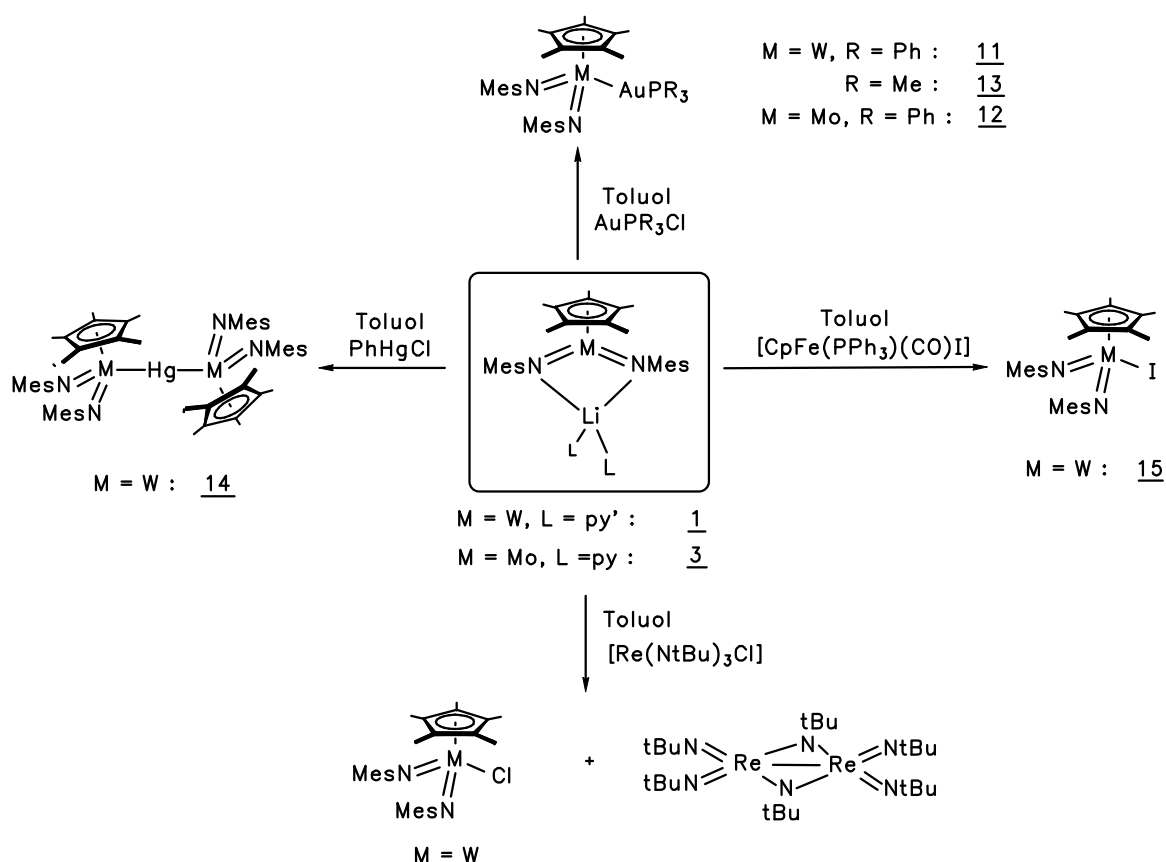
In Analogie zu den Carbonylmetallaten sind die Imidometallate der Elektronenkonfiguration d^2 typische Metallbasen. Sie lassen sich am Metallzentrum protonieren und quantitativ in die Hydrido-substituierten Imidokomplexe zurückführen.

[Cp*W(NMes)₂Li(tmEDA)] 2

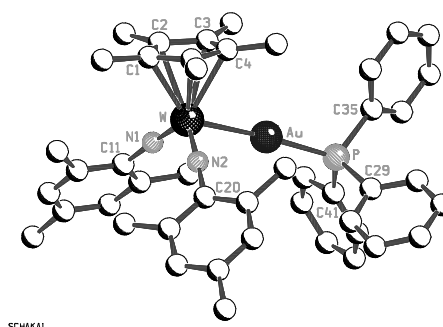
In Folgereaktionen mit verschiedenen weichen Hauptgruppen-Elektrophilen wird der metall-basische Charakter der lithiierten Imidometallate nachgewiesen. Die Reaktionen verlaufen via Alkalisalzeliminierung nach dem Mechanismus einer Nucleophilen Substitution.

[Cp*W(NMes)₂SnMe₃] 7

Weiterhin lassen sich durch die Umsetzung von **1** und **3** mit Übergangsmetall-Elektrophilen neue Metall-Metall-Bindungen knüpfen. Hierbei wird beobachtet, daß die Imidometallate einerseits mit reduktionsstabilen Elektrophilen im Sinne einer Nucleophilen Substitution reagieren, andererseits als stark reduzierende Spezies wirken. Vor allem die Reaktionen mit Quecksilber(II)-Verbindungen wie HgCl_2 , PhHgCl oder PhHgOTf verlaufen als Redox-prozesse unter der Abscheidung von elementarem Quecksilber und der Bildung von $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NMes})_2\text{X}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Ph}$). Als quecksilberhaltiges Produkt kann in der Umsetzung von **1** mit PhHgCl der Heterodreikernkomplex **14** sauber isoliert werden.



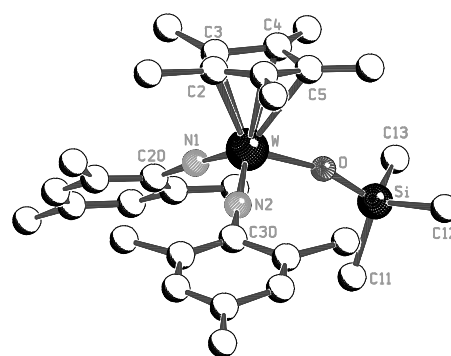
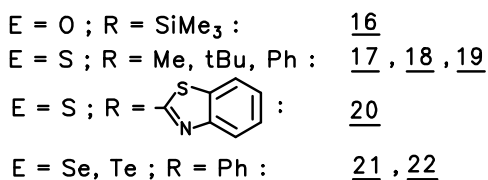
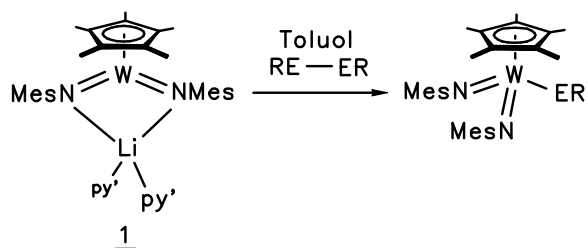
Reaktionen mit verschiedenen Carbonylmetall-Elektrophilen lassen ebenfalls auf SET-Reaktionen, bei denen Halogeno-Komplexe des Typs $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NMes})_2\text{X}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) beobachtet werden, schließen. Gleiches gilt für die Reaktivitätsstudien gegenüber d^0 -Imidometallelektrophilen, die nicht zu den erhofften Heterodimetall-Imidoverbindungen



$[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{AuPPh}_3]$ **11**

reagieren.

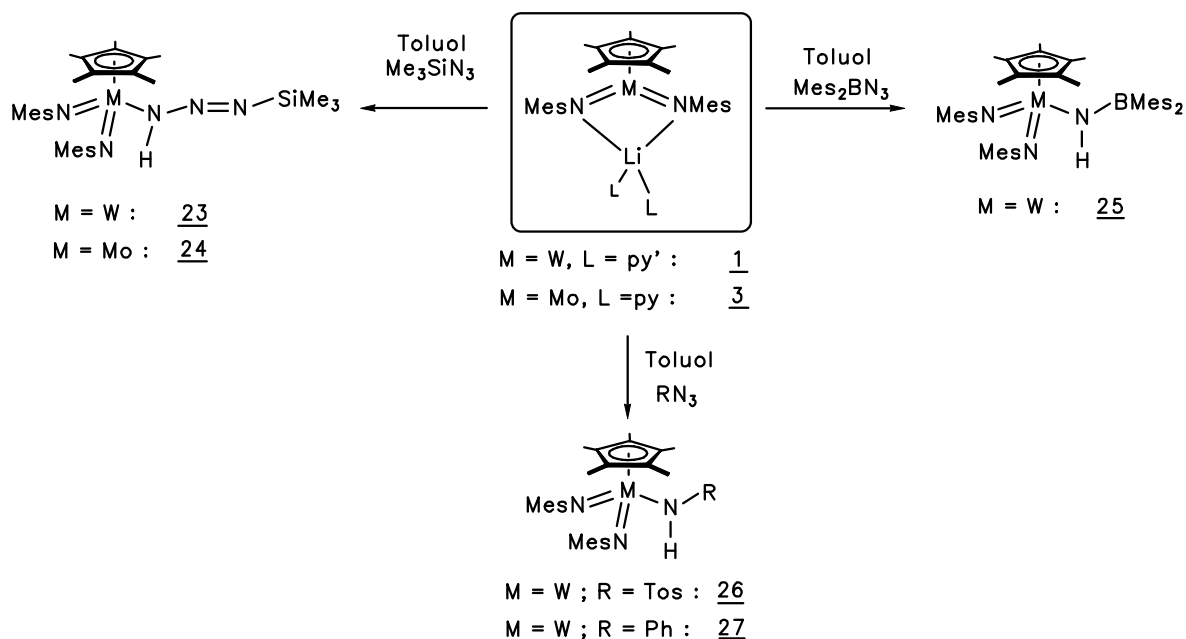
In Umsetzungen mit Diorganodichalkogen-Verbindungen lassen sich in hohen Ausbeuten Komplexe des Typs $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{ER}]$ ($\text{E} = \text{O}, \text{R} = \text{SiMe}_3$; $\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{Ph}, 2\text{-Benzothiazolyl}$; $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}, \text{R} = \text{Ph}$) darstellen:



SCHAKAL

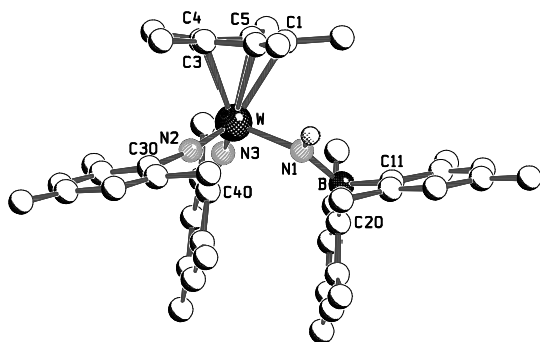
$[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{OSiMe}_3] \quad \underline{16}$

Die Reaktionen der lithiierten Metallate mit Aziden verlaufen nicht einheitlich unter Nitrentransfer.



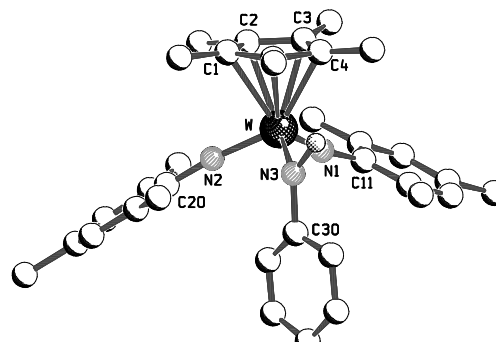
In Umsetzungen von 1 und 3 mit Me_3SiN_3 werden Triazeno-substituierte Halbsandwich-Komplexe 23 und 24 erhalten. Werden jedoch elektronenarme heteroatomsubstituierte Azide wie Mes_2BN_3 und TosN_3 oder organylsubstituierte Azide wie PhN_3 eingesetzt, wird die Bildung von Amido-Imido-Komplexen 25, 26 und 27 beobachtet. Reaktivere,

elektronenreichere Azide wie Ph_3SiN_3 , Me_3GeN_3 , Ph_3GeN_3 , Ph_4AsN_3 , Ph_3CN_3 reagieren hingegen unselektiv mit den Imidometallaten. Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs wird ein Radikalmechanismus diskutiert.



SCHAKAL

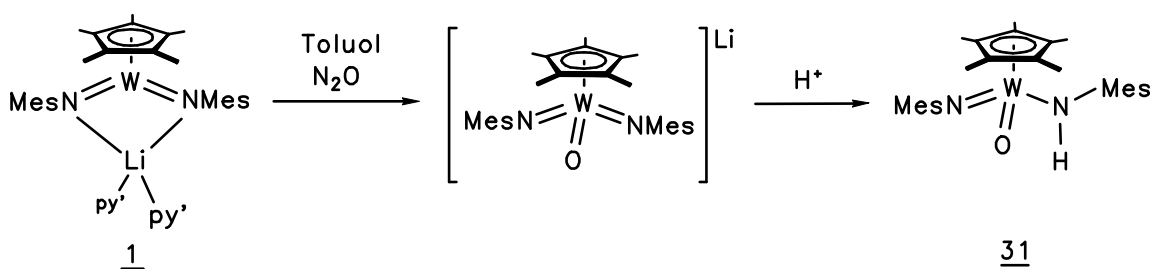
$[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\{\text{NHBMes}_2\}]$ **25**



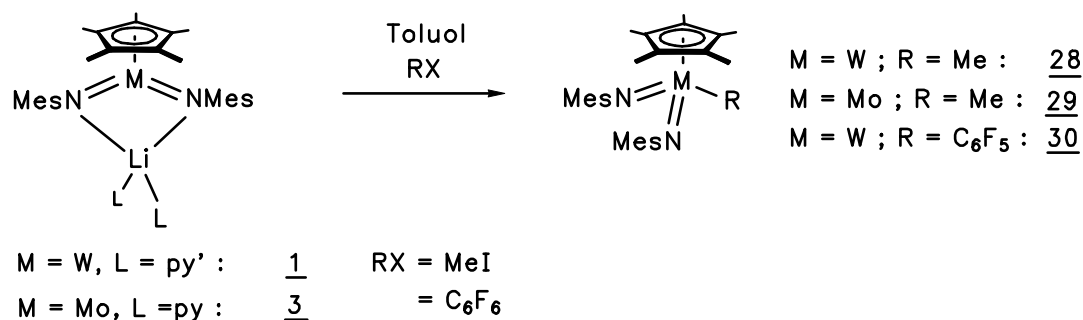
SCHAKAL

$[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\{\text{NHPh}\}]$ **27**

Die Reaktivität von N_2O ist prinzipiell vergleichbar mit der von Aziden. Allerdings wird das nicht beobachtbare Intermediat eines Oxodiimido-At-Komplexes durch Einfang eines Protons zum Amido- und nicht zum Hydroxokomplex stabilisiert.

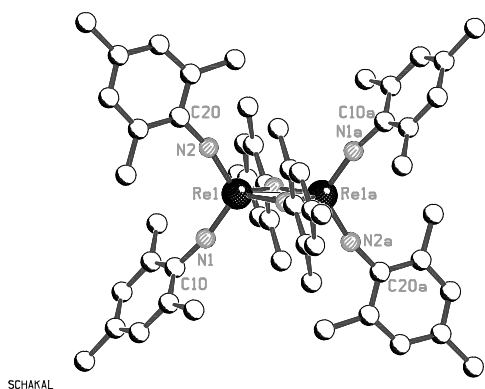
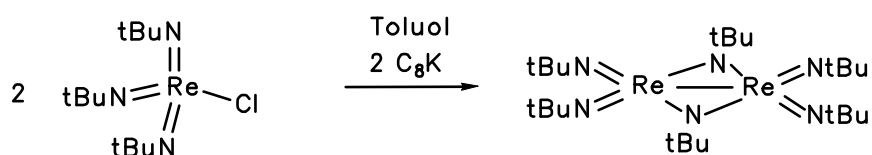


In den Umsetzungen mit den Organylhalogeniden offenbaren die Imidometallate in der Knüpfung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen ein Reaktivitätspotential vergleichbar mit dem der Metallate der Carbonyl- und Metallocen-Komplexchemie.



Nicht nur anhand der Metallate werden vergleichbare Reaktivitäten gegenüber den Carbonylkomplexen oder der Metallocenverbindungen deutlich. Imidometall-Komplexe sind ebenfalls in der Lage, radikalische Vertreter zu bilden, die sich unter Dimerisierung der koordinativ ungesättigten d^1 -Komplexfragmente stabilisieren. Nach Dimerisierung zum diamagnetischen d^1 - d^1 -Komplex kann der Imidoligand verbrückende Positionen einnehmen, ähnlich wie dies vom CO-Liganden in der Carbonylchemie bekannt ist. Im zweiten Teil der Dissertation wird der Einfluß des Organylrests auf die Struktur und Bindungsverhältnisse in den d^1 - d^1 -homodinuclearen Komplexen untersucht.

$[Re(NtBu)_3Cl]$ wird ähnlich wie die $NtBu$ -substituierten d^0 -Imidokomplexe der Metalle der Gruppe 5 und 6 zu Zweikernkomplexen mit verbrückendem und terminalem Imidoligand reduziert. Dabei nimmt das Reduktionsmittel keinen Einfluß auf die Bildung des Konstitutionsisomers.

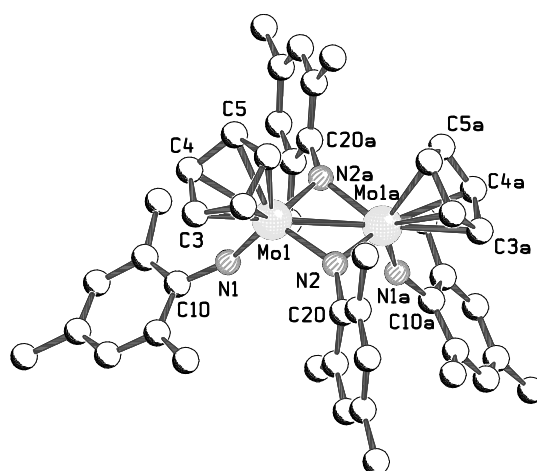


$[Re(NMes)_2(\mu-NMes)]_2$ **32**

Für $R = \text{Mesityl}$ in $[Re(NR)_3Cl]$ führt die Reduktion mit $LiBEt_3H$ ebenfalls zur Bildung des dinuclearen Imidokomplexes $[Re(NMes)_2(\mu-NMes)]_2$ **32**, der sich bei hohen Temperaturen $T > 330 \text{ K}$ als Isomer mit verbrückenden und terminalen Liganden im NMR-Spektrum zu erkennen gibt. Des weiteren wird 1H -NMR-spektroskopisch eine temperaturabhängige Verbreiterung und Separierung der Signale des Mesitylsubstituenten beobachtet. Als Ursache kann

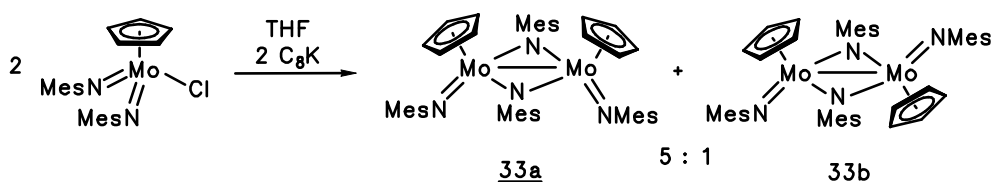
ein gehinderter Austauschprozeß der Imidoliganden bei tiefen Temperaturen angenommen werden. Hierbei liegen beide Stereoisomere, das all-terminale Isomer $[\{\text{Re}(\text{NMes})_3\}_2]$ und das terminal/verbrückende Isomer $[\{\text{Re}(\text{NMes})_2(\mu\text{-NMes})\}_2]$, im Gleichgewicht vor. Eine weitere Interpretation der ^1H -NMR-Spektren zieht eine asymmetrische Verbrückung der Re-Re-Bindung durch die Mesitylliganden in Betracht.

Der Mesitylimido-Ligand führt auch für die Metalle der 6. Gruppe zu Komplexverbindungen, die sich in ihrer Struktur und Reaktivität von den *tert.*-Butyl-Analoga unterscheiden. So weist die homodinucleare Verbindung $[\{\text{CpMo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\}_2]$ **33** in der Kristallstruktur Bindungslängen und -winkel auf, die zu einer Gratwanderung in der Diskussion einer Metall-Metall-Bindung führt.



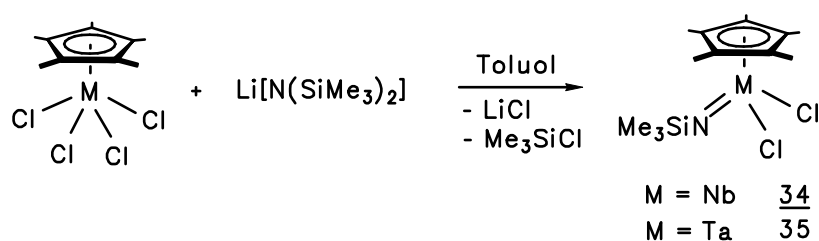
$[\{\text{CpMo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\}_2]$ **33**

SCHAKAL

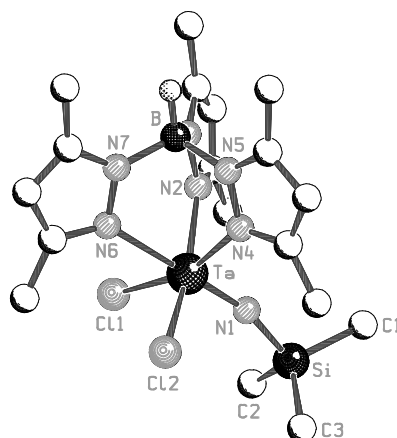


Bei weiterer Erhöhung des sterischen Anspruchs des Komplexfragments können keine d^1 - d^1 -Dimerkomplexe isoliert werden. Weder bei der Reduktion von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ noch bei der Oxidation von $[\text{CpW}(\text{NMes})_2]^-$ wird eine Dimerisierung radikalischer Zwischenstufen beobachtet. Hier weicht das Metallradikal der Fragmentkombination unter Bildung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ **5** aus, das als Produkt einer radikalischen H-Abstraktion angesehen wird.

Der dritte Teil der präparativen Arbeit widmet sich heteroatomsubstituierten Imidokomplexen ($\text{NR} = \text{NSiMe}_3$) des Niobs und des Tantals, die mit analogen, in der eigenen Arbeitsgruppe synthetisierten *tert.*-Butyl-Imidokomplexen ($\text{NR} = \text{NCMe}_3$) verglichen werden. Bei der Synthese der Silylimido-Komplexe werden zum Teil gleiche Darstellungswege angewendet. Die Synthese von Halbsandwich-Komplexen des Typs $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}$: 34, Ta : 35) gelingt durch Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta) mit $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$.

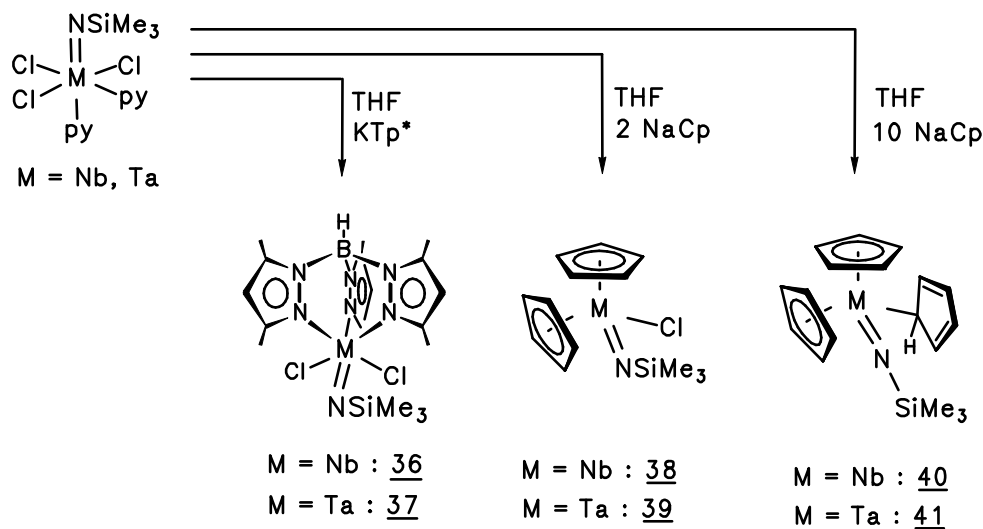


Ausgehend von $[\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta) gelingt die Darstellung von Trispyrazolyl-borato- (Tp^* -) und substituierten Metallocen-N-Silylimidokomplexen.

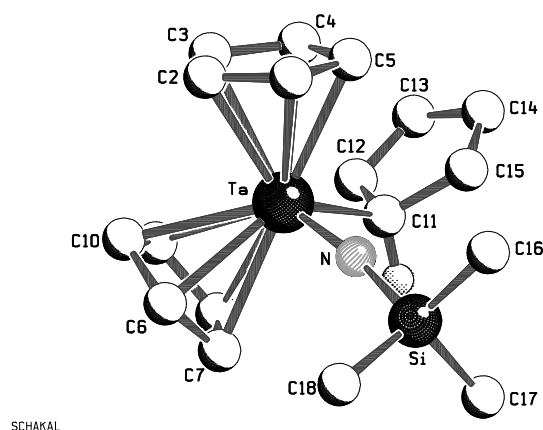


$[\text{Tp}^*\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ 37

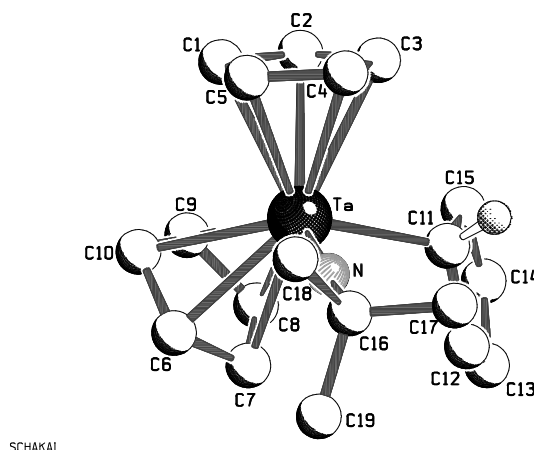
SCHAKAL



Anhand der Kristallstrukturanalysen von $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ **41** und $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})]$ **42** (Darstellung analog zu **41**) wird bewiesen, daß der $\text{N}t\text{Bu}$ -Imidoligand gegenüber der SiMe_3 -substituierten Funktion der stärkere σ, π -Donor ist.



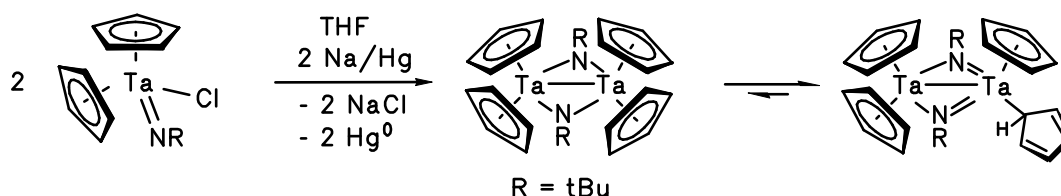
$[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)]$ **41**



$[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})]$ **42**

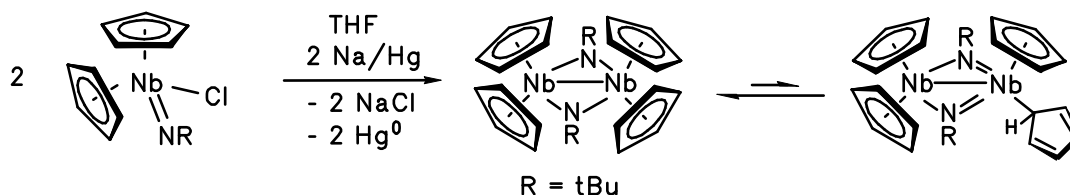
Weiterhin unterstützen NMR-Studien zum Fluktuationsverhalten der Cp-Liganden beider Komplexe die Aussagen der Strukturdiskussion. Hierzu werden Aktivierungsenergien des Haptizitätswechsels der σ - und π -koordinierten (C_5H_5)-Liganden bestimmt.

Durch die Untersuchungen zur Reduktion von $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ und $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) wird jedoch gezeigt, daß das Isolobalkonzept seinen Wert, jedoch auch seine Grenzen besitzt. So wird im Fall der dinuclearen d^1 - d^1 -Tantalverbindung beobachtet, daß der stärkere Donor $[\mu\text{-NR}]^{2-}$ den schwächeren Donor $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^-$ aus der π -Koordination verdrängt.



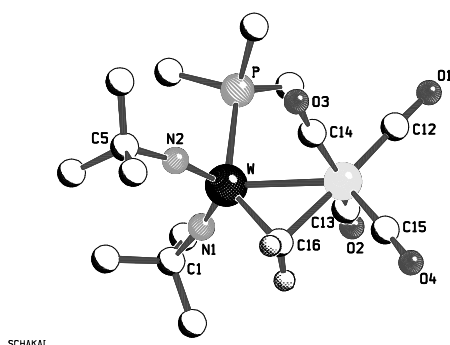
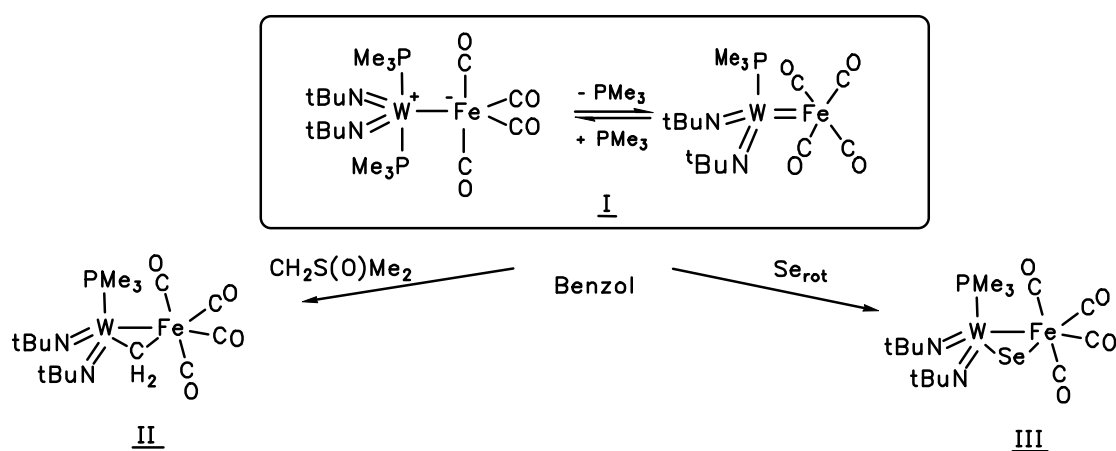
Die Reduktion der Niobverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ führte jedoch nicht zur Bildung eines Zweikernkomplexes mit unsymmetrischer Struktur. Durch Tieftemperatur-Untersuchungen konnte das erwartete Fluktuationsverhalten der Cp-Liganden nicht nachgewiesen werden. Deshalb wird der Niobverbindung eine symmetrische Anordnung der

Liganden des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2]$ zugeschrieben, deren Strukturbeweis noch erbracht werden muß.

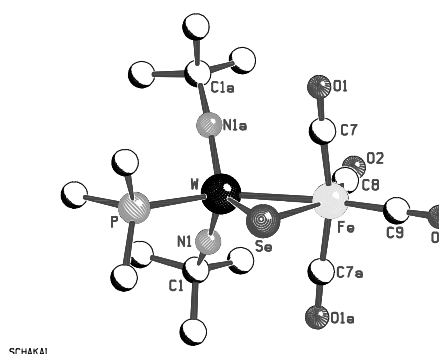


Im Fall der N-Silylimidokomplexe verläuft die Reduktion unselektiv.

Der letzte Teil befaßt sich mit der Komplexverbindung $[(\text{Me}_3\text{P})_2(t\text{BuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$, deren Metall-Metall-Bindung einen ylidischen Charakter mit einer negativen Partialladung am Eisen und einer positiven Partialladung am Wolfram-Metallzentrum besitzt. Produkte der Addition eines Carbens $[\text{CH}_2]$ $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **II** und des Selen $[\text{Se}]$ $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{Se})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **III**, in denen eine verbrückte Wolfram-Eisen-Einfachbindung vorliegt, können erstmals strukturell charakterisiert werden.

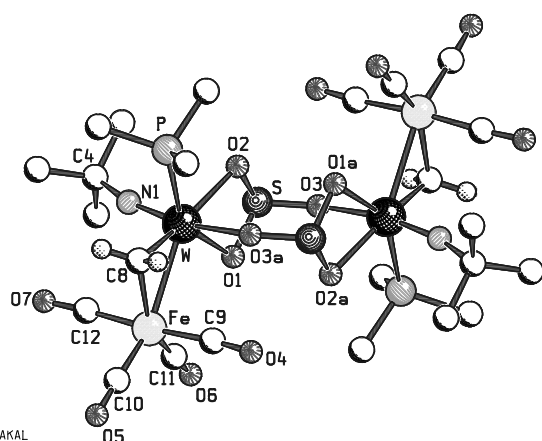


$[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **II**



$[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{Se})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **III**

Mit $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{CH}_2\text{Fe}(\text{CO})_4)]$ **II** führt die Reaktion mit SO_2 jedoch zu einem Imido-Oxo-Ligandenaustausch gefolgt von einer Addition von SO_2 in die Wolfram-Oxo-Funktion.


$$[\{(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2(\mu, \eta^2(\text{O}, \text{O})\text{-SO}_3)_2] \quad \mathbf{44}$$

EXPERIMENTALTEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN

Alle Versuche wurden in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum (ca. 10^{-2} mbar) abgekühlten Glasapparaturen (Schlenkrohrtechnik) unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon 4.8 (Trocknung mit P_4O_{10} -Granulat) durchgeführt.

Die Probenvorbereitung für die Spektroskopie, die weitere Analytik, die Einwaage sowie die Lagerung von luftempfindlichen Ausgangsverbindungen erfolgten in einer Glovebox (Typen MB 150B-G und LabMaser 130 der Fa. Braun) unter einer Stickstoffatmosphäre.

Die Lösungsmittel wurden durch gebräuchliche Methoden unter Schutzgasatmosphäre gereinigt, getrocknet und anschließend über aktiviertem Molsieb (Fluka 3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt.

2 SPEKTROSKOPISCHE METHODEN

Die Aufnahme der **Kernresonanzspektren** erfolgte an folgenden Geräten:

- Bruker ARX 200 1H (200.13 MHz), ^{13}C (50.32 MHz), ^{31}P (81.01 MHz), ^{19}F (188.30 MHz).
- Bruker AC 300 1H (300.14 MHz), ^{13}C (75.47 MHz), ^{11}B (96.30 MHz).
- Bruker AM 400 1H (400.13 MHz), ^{13}C (100.6 MHz), 7Li (155.51 MHz), ^{29}Si (79.50 MHz), ^{119}Sn (149.21 MHz).

Alle aufgeführten ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren sind Off-Resonance-entkoppelt. Methylen-Resonanzen in den ^{13}C -NMR-Spektren sind durch DEPT- bzw. APT-Messungen nachgewiesen. Die ^{13}C -Resonanzen der aromatischen Liganden wurden, soweit wie möglich, anhand von gated-decoupling-Experimenten zugeordnet. Die chemische Verschiebung bezieht sich auf die δ -Skala.

Als Standard dienen:

- 1H - NMR: Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel in ppm:
 C_6D_6 : 7.15; d^8 - Toluol: 2.03; $CDCl_3$: 7.24; CD_2Cl_2 : 5.32

- ^{13}C - NMR: Signale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel in ppm:
 C_6D_6 : 128.00; d^8 - Toluol: 20.40; CDCl_3 : 77.00; CD_2Cl_2 : 54.20

Die chemischen Verschiebungen der Lösungsmittelsignale sind jeweils bezogen auf Tetramethylsilan mit 0 ppm.

Für die Heterokerne wurden folgende externe Standards (jeweils mit 0 ppm) verwendet:

- ^7Li - NMR: LiCl
- ^{19}F - NMR: CFCl_3
- ^{11}B -NMR: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
- ^{31}P - NMR: 85%-ige H_3PO_4
- ^{29}Si - NMR: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
- ^{119}Sn - NMR: $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, q = Quartett, br = breites Signal.

Der Betrag von Kopplungen zwischen Isotopen X und Y mit Kernspin $\frac{1}{2}$ wie ^1H {nat. Häufigkeit 99.98 %}, ^{13}C {1.10 %}, ^{31}P {100 %}, ^{183}W {14.4 %}, ^{117}Sn {7.7 %}, ^{119}Sn {8.6 %} über n Bindungen hinweg wird durch die Kopplungskonstante $^nJ(\text{XY})$ beschrieben. Signale, die Satelliten der (^{19}F -C), (^{31}P -C), (^{117}Sn -H), (^{119}Sn -H), (^{117}Sn -C) oder (^{119}Sn -C)-Kopplungen aufweisen, werden als Singuletts bezeichnet. Die angegebene Kopplungskonstante bezieht sich auf das Dublett der Satelliten.

Infrarot-Spektren wurden auf einem Nicolet 510 M Spektrometer als Nujolverreibungen zwischen KBr-Einkristallplatten gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in cm^{-1} angegeben, ihre Form und Intensität durch folgende Abkürzungen beschrieben:

vw = very weak, w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong, br = broad, sh = shoulder.

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl [cm^{-1}]; ν = Valenzschwingung [Hz , s^{-1}].

Die **EI-Massenspektren** wurden an einem Varian MAT CH7-Spektrometer (Elektronenenergie 70 eV) sowie die **APCI-Massenspektren** an einem Hewlett Packard HP 5989 B Massenspektrometer aufgenommen. Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Es wurden in der Regel neben dem Basissignal nur die wichtigsten Fragmente bei großem m/z angegeben.

Das Isotopenmuster der sogenannten Molekül- und Fragmentpeaks steht im Einklang mit deren Elementarzusammensetzung und der natürlichen Isotopenverteilung (Berechnung über das Simulationsprogramm PC 8086 von Finnigan).

3 ANALYTISCHE METHODEN

Die **Elementaranalysen** (C, H, N) wurden durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Von Verbindung **14** wurde eine Quecksilberanalyse durch atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung angefertigt.

Die **Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte** wurden mittels eines Schmelzpunktbestimmungsgerätes Büchi B-540 bestimmt. Die Angaben erfolgen ohne Thermometerkorrektur.

Die **Einkristall-Röntgenstrukturanalysen** der Verbindungen **2, 3, 7, 11, 16, 25, 26, 32, 33, 37, 41, 42, II, III** und **44** wurden an folgenden Diffraktometern durchgeführt:

- Stoe IPDS Diffraktometer (Programm Stoe Expose zur Steuerung, das Programm Stoe Cell zur Zellbestimmung und Zellverfeinerung, das Programm Stoe Integrate zur Datenreduktion)
- Siemens Vierkreisdiffraktometer (Programm Siemens XSCANS zur Messung und Zellbestimmung sowie Zellverfeinerung, das Programm Siemens SHELXTL zur Datenreduktion)
- Enraf-Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer (Programm CAD4-Express zur Steuerung und Messung sowie zur Zellbestimmung und Zellverfeinerung, XCAD4 (Harms,1997) zur Datenreduktion).

Die Lösung erfolgte nach den Direkten Methoden oder nach der Patterson-Methode durch Differenzfouriertransformation. Als Verfeinerungsmethode wurde die Vollmatrix-Verfeinerung an F^2 angewendet. Die Lage der H-Atome wurde nach idealer Geometrie bei festgesetzten Temperaturfaktoren berechnet oder auf den berechneten Lagen frei isotrop verfeinert. Für die Lösung und Verfeinerung der Strukturen wurden die Programme SHELXS-97 sowie SHELXL-97 sowie SHELXTL (Sheldrick)^[197] benutzt. Für alle Kristallstrukturanalysen wurde monochromatische Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator; $\lambda = 71.073$ pm) verwendet. Erläuterungen zu den Programmen sowie Literaturangaben sind in Teil B (Kristallstrukturanalyse metallorganischer Verbindungen) aufgeführt.

4 AUSGANGSVERBINDUNGEN

Die verwendeten Reagenzien waren zum Teil Handelsprodukte der Fa. Aldrich, Fluka, Merck und Acros. Sie wurden ohne weitere Reinigung für Reaktionen verwendet. Sämtliche Metallchloride, WCl_6 , MoCl_5 , NbCl_5 , TaCl_5 , waren eine Hochschulspende der Fa. H.C. Starck.

Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung der lithiierten Verbindungen wurde das C_6D_6 entgast und in der Glove-Box aufbewahrt.

Die lithiumorganischen Reagenzien wurden in den Original-Verpackungen eingesetzt und ihr Gehalt durch Doppeltitration nach Gilman bestimmt.

Folgende Verbindungen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert:

Kapitel I: $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$,^[51] $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$,^[51] $[\text{WOC}_4]$,^[51] $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2]$,^[53] $[\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$,^[46] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$,^[46] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$,^[46] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$,^[52] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{H}]$,^[52] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}]$,^[46] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{H}]$,^[52] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$,^[46] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$,^[52] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}]$,^[53] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{H}]$,^[52] $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ ^[198]

Kapitel II: C_8K ,^[58] $[\text{Re}(\text{NMes})_3\text{Cl}]$,^[58]

Kapitel III: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$,^[45] $[\text{M}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ ^[137] ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)

Kapitel IV: $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)]$,^[58] $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$,^[199] $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ **I**^[58]

Die eingesetzten Azide, Ph_3SiN_3 , Me_3SnN_3 , Ph_3SnN_3 , Me_3GeN_3 , Ph_3GeN_3 , wurden mir freundlicherweise von K. KORN zur Verfügung gestellt.

5 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

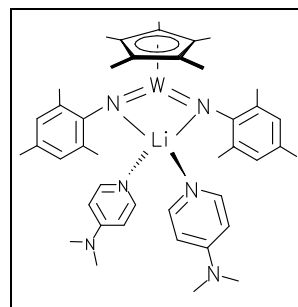
5.1 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ 1

Zu 180 mg (0.307 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ gelöst in 15 ml Hexan werden 75 mg (0.614 mmol) 4-N,N-Dimethylaminopyridin hinzugegeben. Die orangerote Lösung wird auf -80°C abgekühlt. Es werden innerhalb von 10 min 22 mg (0.338 mmol, 0.282 ml) einer 1.2 molaren *n*BuLi- Lösung hinzutropft. Unter langsamem Erwärmen auf RT verfärbt sich die Lösung Dunkelbraun, bei ca. 0°C setzt innerhalb weniger Minuten die Bildung eines hellgrünen Niederschlages ein. Nach ½-stündigem Rühren bei RT wird der Niederschlag abfiltriert, mit 10 ml Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 102 mg (40% d.Th.) hellgrünes Pulver

Schmelzpunkt: 183°C (Zers.)

$\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{LiN}_6\text{W}$ (836.74)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.99$ (s, 12H, $\text{py}'\text{-N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 2.12 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 2.33 (s, 6H, $\text{Mes-}(\underline{\text{CH}}_3)_p$), 2.77 (s, 12H, $\text{Mes-}(\underline{\text{CH}}_3)_o$), $5.75\text{--}5.78$ (m, 4H, $\text{py}'\text{-}\underline{\text{H}}(3, 5)$), 7.04 (s, 4H, $\text{Mes-}(\underline{\text{H}})_m$), $7.79\text{--}7.81$ (m, 4H, $\text{py}'\text{-}\underline{\text{H}}(2, 6)$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6):

$\delta = 14.79$ (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 21.21 (s, $\text{Mes-}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$), 21.86 (s, $\text{Mes-}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$), 37.99 (s, $\text{py}'\text{-N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 106.21 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 106.65 (s, $\text{py}'\text{-}\underline{\text{C}}(3, 5)$), 123.79 (s, $\text{Mes-}\underline{\text{C}}(3, 5)$), 126.10 (s, $\text{Mes-}\underline{\text{C}}(4)$), 126.51 (s, $\text{Mes-}\underline{\text{C}}(2, 6)$), 149.36 (s, $\text{py}'\text{-}\underline{\text{C}}(2, 6)$), 154.52 (s, $\text{py}'\text{-}\underline{\text{C}}(4)$), 156.05 (s, $\text{Mes-}\underline{\text{C}}(1)$) ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (155.51 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.87$ (s, br, $\underline{\text{Li}}$) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 1610$ m, 1594 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1560 w, 1529 w, 1309 vs, 1281 vs und 1233 m $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1161 s, 1066 m, 964 s, 918 s, 869 s, 853 s, 806 w, 737 s, 667 w, 600 w, 590 m, 575 w, 560 m, 473 m, 421 m cm^{-1} .

EI-MS (70eV):

$m/z = 820$ ($M^+ - CH_3$, 16.80%), 585 ($[Cp^*W(NMes)_2]$, 8.68%), 135 (NH_2Mes , 100%).

5.2 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5-C_5Me_5)W(NMes)_2Li(tmeda)]$ **2**

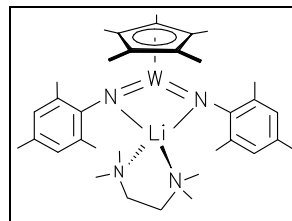
Es werden 100 mg (0.120 mmol) $[(\eta^5-C_5Me_5)W(NMes)_2Li(py')_2]$ in 15 ml Toluol suspendiert. Danach werden mit einer Eppendorff-Pipette 14 mg (0.120 mmol, 18 μ l) TMEDA hinzugegeben. Es entsteht sofort eine klare Reaktionslösung. Hierbei ist eine Verfärbung von Hellgrün nach Blaugrün zu beobachten. Nach ½-stündigem Rühren bei RT wird das Toluol vollständig entfernt und der zurückbleibende Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wird erneut in 5 ml Hexan aufgenommen, aus dem das Produkt bei -30°C innerhalb einer Woche in Form von blaugrünen Rechtecken auskristallisiert.

Ausbeute: 78 mg (90% d.Th.)

blaugüne Kristalle

Schmelzpunkt: 155°C (Zers.)

$C_{34}H_{53}LiN_4W$ (708.64)



1H -NMR (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.35$ (br, 4H, $tmeda-(CH_2)$), 1.74 (s, 12H, $tmeda-N(CH_3)_2$), 1.98 (s, 15H, $C_5(CH_3)_5$), 2.30 (s, 6H, $Mes-(CH_3)_p$), 2.64 (s, 12H, $Mes-(CH_3)_o$), 6.97 (s, 4H, $Mes-(H)_m$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6):

$\delta = 14.34$ (s, $C_5(CH_3)_5$), 21.12 (s, $Mes-(CH_3)_p$), 21.89 (s, $Mes-(CH_3)_o$), 45.97 (s, $tmeda-N(CH_3)_2$), 105.67 (s, $C_5(CH_3)_5$), 122.94 (s, $Mes-C(3, 5)$), 126.51 (s, $Mes-C(2, 6)$), 129.78 (s, $Mes-C(4)$), 156.02 (s, $Mes-C(1)$) ppm.
 $tmeda-(CH_2)$ - ^{13}C -Signal bei RT nicht beobachtbar.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_7D_8):

$\delta = 14.34$ (s, $C_5(CH_3)_5$), 21.07 (s, $Mes-(CH_3)_p$), 21.86 (s, $Mes-(CH_3)_o$), 46.04 (s, $tmeda-N(CH_3)_2$), 57.40 (s, $tmeda-(CH_2)$), 105.70 (s, $C_5(CH_3)_5$), 122.88 (s, $Mes-C(3, 5)$), 126.23 (s, $Mes-C(2, 6)$), 126.47 (s, $Mes-C(4)$), 156.02 (s, $Mes-C(1)$) ppm.

^7Li -NMR (155.51 MHz, C_6D_6):

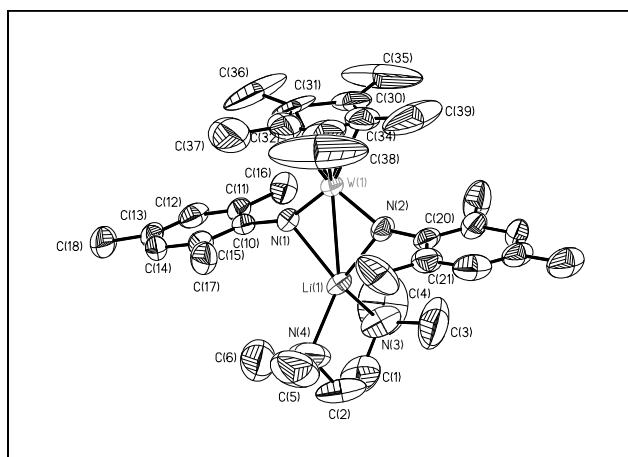
$\delta = 2.14$ (s, Li) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 1605$ m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1556 w, 1321 s, 1302 vs und 1285 vs $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1182 w, 1159 s, 1128 m, 1098 m, 1069 m, 1032 s, 1017 s, 963 s, 947 m, 920 s, 853 s, 795 s, 737 s, 592 s, 573 m, 559 m, 476 m, 469 w cm^{-1} .

EI-MS (70eV):

$m/z = 585$ ($[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2]$, 100%).



Von der Verbindung konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden, die auf einem Enraf Nonius CAD4 mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt wurde. Der Einkristall war ein regelmäßiges, dunkelgrünes Plättchen mit den Abmessungen $(0.60 \cdot 0.3 \cdot 0.18) \text{ mm}^3$.

Die Verbindung kristallisiert monoklin mit der Einheitszelle $a = 10.241(2)\text{\AA}$, $b = 10.363(1)\text{\AA}$, $c = 32.215(4)\text{\AA}$,

$\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.083(12)^\circ$ in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr. = 11), $Z = 4$ mit dem Zellvolumen $3414.1(7)\text{\AA}^3$. Die Zelle wurde mit 25 Reflexen im Bereich von 21.40° bis $25.24^\circ 2\theta$ bestimmt. Es wurden im Bereich von 2.34 bis $25.97^\circ 2\theta$ bei -60°C 7072 Reflexe gemessen, davon sind 6684 symmetrieeunabhängig und verwendet, 5233 beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 3.410 mm^{-1} . Die Absorptionskorrektur wurde empirisch mit ψ -scans durchgeführt. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst und unter Vollmatrixverfeinerung an F^2 mit $R = 0.0471$, $wR_2 = 0.1219$ verfeinert. Die Rest-elektronendichte beträgt maximal 0.958 und minimal -0.825 e/\AA^3 . Es befindet sich kein Lösungsmittelmolekül in der Elementarzelle. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

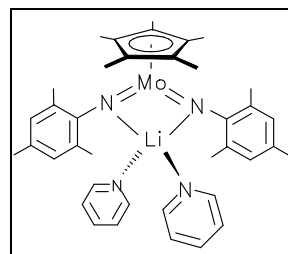
5.3 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_2]$ **3**

Es werden 640 mg (1.28 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{H}]$ in 20 ml Hexan gelöst. Nach Zugabe von 292 mg (3.84 mmol) Pyridin wird die Lösung auf -78°C abgekühlt und 658 mg (1.54 mmol, 0.96 ml) einer 1.6 molaren *n*BuLi-Lösung hinzuge tropft. Beim langsamen Erwärmen auf RT fällt aus der dunkelroten Lösung ein grüner Feststoff aus. Nach 2h Reaktionszeit bei RT wird der Niederschlag abfiltriert und mit 10 ml absolutem Hexan gewaschen. Der hellgrüne Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung kristallisiert bei -30°C aus einer gesättigten Toluol/Hexan-Lösung in Form von grünen Plättchen aus.

Ausbeute: 460 mg (55% d.Th.) hellgrünes Pulver

Schmelzpunkt: 235°C (Zers.)

$\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{LiN}_4\text{Mo}$ (662.73)



$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.90$ (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 2.32 (s, 6H, Mes-($\underline{\text{CH}}_3$)_p), 2.54 (s, 12H, Mes-($\underline{\text{CH}}_3$)_o), $6.45 - 6.52$ (m, 6H, py- $\underline{\text{H}}$ (3, 5)), $6.77 - 6.85$ (m, 3H, py- $\underline{\text{H}}$ (4)), 6.97 (s, 4H, Mes-($\underline{\text{H}}$)_m), $8.28 - 8.31$ (m, 6H, py- $\underline{\text{H}}$ (2, 6)) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6):

$\delta = 12.86$ (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 20.26 (s, Mes-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)_o), 21.19 (s, Mes-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)_p), 106.63 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 123.65 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (3, 5)), 124.27 (s, py- $\underline{\text{C}}$ (3, 5)), 127.76 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (4)), 128.42 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (2, 6)), 128.55 (s, py- $\underline{\text{C}}$ (4)), 150.00 (s, py- $\underline{\text{C}}$ (2, 6)), 155.64 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (1)) ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (77.8 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.61$ (s, $\underline{\text{Li}}$) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 1624$ w, 1594 m, 1555 vw v (C=C), 1305 vs, 1297 s und 1271 vs v (Mo=N-C), 1158 w, 1148 w, 1062 m, 1032 m, 1001 w, 957 w, 914 w, 848 w, 797 vw, 747 vw, 732 vw, 697 m, 613 w cm^{-1} .

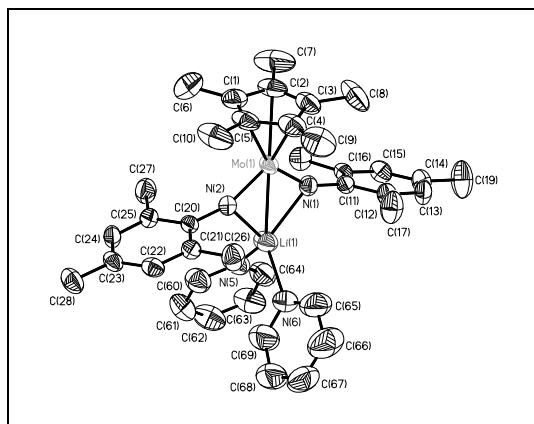
| | | | |
|-------------------|---------|--------|--------|
| CHN: ber.: | C 68.87 | H 7.15 | N 8.45 |
| gef.: | C 66.47 | H 7.00 | N 8.14 |

EI-MS (70eV):

$m/z = 742$ ($[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_3]$, 1.09%), 497 ($[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{CH}_3]$, 2.48%),
483 ($[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NMes})_2]$, 1.02%), 136 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ und NH_2Mes , 100%).

APCI-MS (CH_3CN):

pos.: $m/z = 136$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ und NH_2Mes , 100%).



Neben den o.g. spektroskopischen und elementaranalytischen Methoden konnte die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_2]$ durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Messung wurde auf Flächendetektor Stoe IPDS mit MoK_α -Strahlung bei -80°C durchgeführt. Der Einkristall war ein dunkelgrünes, dreieckiges Plättchen mit den Abmessungen $(0.40 \cdot 0.20 \cdot 0.09) \text{ mm}^3$. Die

Verbindung kristallisiert triklin mit der Einheitszelle $a = 14.463(1)\text{\AA}$, $b = 15.886(1)\text{\AA}$, $c = 15.928(1)\text{\AA}$, $\alpha = 96.633(9)^\circ$, $\beta = 93.114(10)^\circ$, $\gamma = 90.443(9)^\circ$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. = 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt $3629.2(5)\text{\AA}^3$. Die Zelle wurde mit 5000 Reflexen bestimmt. Es wurden im Bereich von 1.86 bis $25.95^\circ 2\theta$, von 0° bis $250^\circ \psi$ 36050 Reflexe gemessen, davon sind 13204 symmetrieunabhängig und verwendet, 7234 beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 0.391 mm^{-1} . Die Absorptionskorrektur wurde numerisch mit FACEIT durchgeführt. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst. Unter der Vollmatrixverfeinerung an F^2 wurde die Strukturbestimmung mit den Werten $R = 0.0375$, $wR_2 = 0.0786$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt maximal 0.322 und minimal -0.261 e/\AA^3 . Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Es befindet sich kein Solvensmolekül in der Elementarzelle.

5.4 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{tmeda})]$ **4**

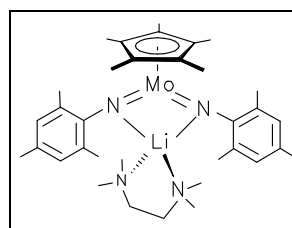
Es werden 150 mg (0.226 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_2]$ in 15 ml Toluol gelöst. Während langsam bei -78°C 26 mg (0.226 mmol, 34 μl) TMEDA hinzugetropft werden, klart die hellgrüne Suspension nach Dunkelgrün auf. Nach 2-stündigem Rühren bei RT wird die Lösung vollständig zur Trockne eingeeengt und der dunkelgrüne Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Aus 6 ml Hexan kristallisiert die Verbindung bei -30°C innerhalb von 3 Tagen in Form dunkelgrüner Nadeln aus.

Ausbeute: 71 mg (55% d.Th.)

dunkelgrüne
Kristallnadeln

Schmelzpunkt: 197°C (Zers.)

$\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{LiN}_4\text{Mo}$ (614.66)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

δ = 1.43 (s, br, 4H, tmeda- (CH_2)), 1.76 (s, 12H, tmeda- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.79 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.31 (s, 6H, Mes- $(\text{CH}_3)_p$), 2.57 (s, 12H, Mes- $(\text{CH}_3)_o$), 6.97 (s, 4H, Mes- $(\text{H})_m$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6):

δ = 12.54 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 20.47 (s, Mes- $(\text{CH}_3)_o$), 21.16 (s, Mes- $(\text{CH}_3)_p$), 45.83 (s, tmeda- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 57.07 (s, tmeda- (CH_2)), 106.32 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 123.48 (s, Mes- $\text{C}(3, 5)$), 126.54 (s, Mes- $\text{C}(2, 6)$), 128.63 (s, Mes- $\text{C}(4)$), 155.75 (s, Mes- $\text{C}(1)$) ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (155.51 MHz, C_6D_6):

δ = 1.08 (s, Li) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1605 w $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1375 m, 1358 w, 1296 vs und 1263 vs $\nu(\text{Mo}=\text{N}-\text{C})$, 1180 vw, 1159 s, 1130 w, 1069 w, 1032 m, 1019 m, 959 s, 912 s, 855 s, 795 w, 739 m, 594 m, 573 w, 461 w cm^{-1} .

CHN: ber.: C 66.44 H 7.71 N 9.12

gef.: C 63.95 H 8.21 N 8.83

EI-MS (70eV):

m/z = 498 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{CH}_3]$, 8.63%).

5.5 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{H}]$ 5

Es werden 100 mg (0.120 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ und 14 mg (0.120 mmol) Pyridiniumhydrochlorid in 15 ml Toluol zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung verfärbt sich langsam von Grün nach Orange. Nach 6h Rühren bei RT wird das Reaktionsgemisch über eine Schicht ausgeheizten Celites abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der orangegelbe Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgenommen. Bei -30°C fällt ein orangefarbener, amorpher Feststoff aus, der von der überstehenden Lösung befreit und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 56 mg (80% d.Th.)

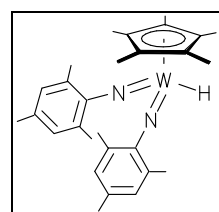
orangefarbenes

Schmelzpunkt: 138°C

Pulver bzw.

Kristalle

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{W}$ (586.54)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.93$ (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 2.21 (s, 6H, Mes-($\underline{\text{CH}}_3$)_p), 2.40 (s, 12H, Mes-($\underline{\text{CH}}_3$)_o), 6.63 (s, 1H, W- $\underline{\text{H}}$, $^1J_{\text{W-H}} = 265$ Hz), 6.85 (s, 4H, Mes-($\underline{\text{H}}$)_m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 11.19$ (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 19.36 (s, Mes-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)_o), 20.92 (s, Mes-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)_p), 113.57 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 126.49 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (2, 6)), 128.15 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (3, 5)), 129.76 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (4)), 153.75 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (1)) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 1930$ m, 1600 w $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1342 s, 1318 vs und 1282 s $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1157 m, 1024 w, 1008 w, 973 s, 952 s, 932 w, 875 w, 846 vs, 798 w, 753 w, 721 s cm^{-1} .

CHN: ber.: C 57.34 H 6.53 N 4.78

gef.: C 56.82 H 6.03 N 4.77

EI-MS (70eV):

$m/z = 586$ (M^+ , 100%).

5.6 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{SiMe}_3]$ **6**

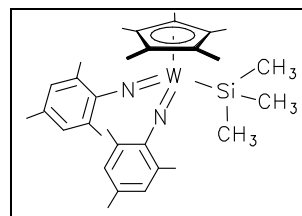
Es werden 100 mg (0.120 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in 10 ml Toluol gelöst. Zu der auf -78°C heruntergekühlten Lösung werden 28 mg (0.126 mmol, 23 μl) Me_3SiOTf , gelöst in 5 ml Toluol, innerhalb von 5 min hinzugegetropft. Die Lösung verfärbt sich sofort nach Orange. Nach 2h Rühren bei RT werden unlösliche Bestandteile durch Filtration über Celite abgetrennt, die Lösung vom Toluol befreit. Der ölige Rückstand wird mit 8 ml Hexan aufgenommen. Es fällt bei -30°C ein orangefarbener Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Verbindung im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 20 mg (20% d.Th.)

orangefarbener
Feststoff

Schmelzpunkt: 135°C (Zers.)

$\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{SiW}$ (658.65)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

δ = 0.59 (s, 9H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.91 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 2.12 (s, 6H, $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$), 2.41 (s, 12H, $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$), 6.79 (s, 4H, $\text{Mes}-(\underline{\text{H}})_m$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

δ = 4.56 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 11.22 (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 19.79 (s, $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$), 20.55 (s, $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$), 115.12 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 128.88 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(3, 5)$), 131.20 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(4)$), 131.82 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(2, 6)$), 152.44 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(1)$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (77.8MHz, C_6D_6):

δ = 34.17 ($\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1628 m, 1606 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1491 s, 1343 m, 1294 m, 1249 $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1157 w, 1090 m, 1068 m, 1029 m, 933 m, 888 m, 853 m, 841 m, 732 w cm^{-1} .

CHN: ber.: C 56.53 H 7.04 N 4.25

gef.: C 55.90 H 6.69 N 4.63

EI-MS (70eV):

m/z = 658 (M^+ , 17.96%), 586 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2]$, 100%), 119 ($\text{C}_9\text{H}_{11}^+$, 28.48%).

5.7 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{SnMe}_3]$ 7

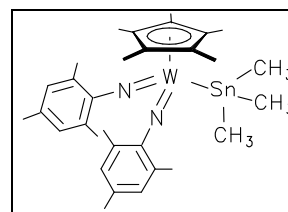
Ein Gemenge von 100 mg (0.120 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ und 32 mg (0.156 mmol) Me_3SnCl wird in 8 ml Benzol gelöst und 1h bei RT gerührt. Dabei wird eine schlagartige Farbänderung von Hellgrün nach Rot beobachtet. Die Reaktionslösung wird über eine Schicht Celite abfiltriert, das Lösungsmittel vollständig im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende dunkelrote Feststoff mit 5 ml Pentan versetzt. Nach 3 Tagen fällt bei -30°C das Produkt als dunkelrotes Pulver an, das im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit wird. Einkristalle der Verbindung können durch Überschichten einer gesättigten Toluollösung mit 5 ml Pentan bei -30°C erhalten werden.

Ausbeute: 90 mg (61% d.Th.)

dunkelrote
Kristalle

Schmelzpunkt: 209°C (Zers.)

$\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{SnW}$ (749.28)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.47$ (s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $^2J_{(^{117}\text{Sn-H})} = 42.3$ Hz, $^2J_{(^{119}\text{Sn-H})} = 43.0$ Hz), 1.94 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.11 (s, 6H, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_o$), 2.39 (s, 12H, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_o$), 6.78 (s, 4H, $\text{Mes}-(\text{H})_m$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6):

$\delta = -3.24$ (s, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{(^{117}\text{Sn-C})} = 209.5$ Hz, $^1J_{(^{119}\text{Sn-C})} = 219.0$ Hz), 11.90 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 20.00 (s, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_o$), 20.97 (s, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_p$), 113.43 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 128.74 (s, $\text{Mes}-\text{C}(3, 5)$), 130.57 (s, $\text{Mes}-\text{C}(2, 6)$), 132.45 (s, $\text{Mes}-\text{C}(4)$), 153.17 (s, $\text{Mes}-\text{C}(1)$) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (149.2 MHz, C_6D_6):

$\delta = 100.36$ (s, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

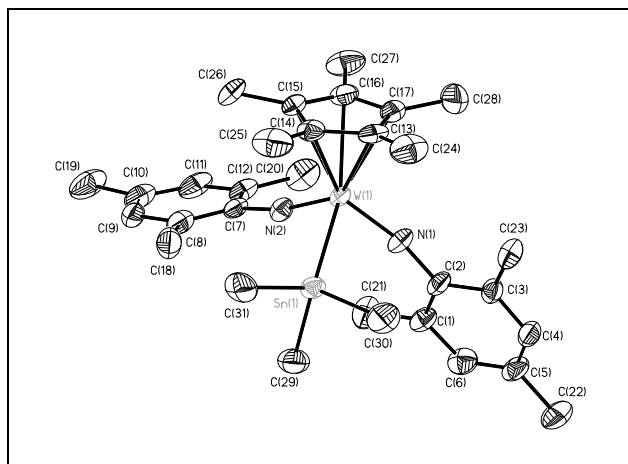
IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 1603$ m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1336 vs, 1310 vs, 1287 vs und 1242 m $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1166 s, 1096 w, sh, 1026 s, 979 s, 935 w, 859 s, 851 vs, 802 m, 756 vs, 688 s, 625 w, 594 s, 516 s, 507 vs, 499 vs, 422 s cm^{-1} .

| | | |
|---------------------------|--------|--------|
| CHN: ber.: C 49.69 | H 6.19 | N 3.74 |
| gef.: C 49.51 | H 6.34 | N 3.83 |

EI-MS (70eV):

$m/z = 748$ (M^+ , 27.71%), 733 ($M^+ - \text{CH}_3$, 58.88%), 600 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMe}_5)_2\text{CH}_3]$, 46.64%), 586 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMe}_5)_2\text{H}]$, 100%).



Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMe}_5)_2\text{SnMe}_3]$ konnte weiterhin durch eine Röntgenstruktur charakterisiert werden. Die Messung wurde auf einem Siemens P4 mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bei -50°C durchgeführt. Der Einkristall war ein dunkelrotes Rechteck mit den Abmessungen $(0.40 \cdot 0.40 \cdot 0.20)$ mm^3 . Die Verbindung kristallisiert monoklin mit der Einheitszelle

$a = 9.413(1)\text{\AA}$, $b = 19.023(2)\text{\AA}$, $c = 17.180(1)\text{\AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 97.746(7)^\circ$ in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.: 11). Das Zellvolumen wurde mit $V = 3048.2(8)\text{\AA}^3$ bestimmt. Es befinden sich 2 Moleküle in der Elementarzelle. Die Einheitszelle wurde mit 47 Reflexen im Bereich von 5.2 bis $12.5^\circ 2\theta$ bestimmt. Es wurden im Bereich von 1.61 bis $29.98^\circ 2\theta$ 7003 Reflexe gemessen, davon sind 5485 symmetrieunabhängig und verwendet, 4688 beobachtet worden. Der Absorptionskoeffizient beträgt 4.611 mm^{-1} . Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Der Extinktionskoeffizient wurde mit $\epsilon = 0.00129(18)$ bestimmt. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst und unter Benutzung der vollen Matrix an F^2 mit $R = 0.0380$, $wR_2 = 0.0974$ verfeinert. Die Strukturbestimmung wurde mit einer Restelektronendichte von maximal 4.178 und minimal -1.835 e/\AA^3 abgeschlossen. Es befindet sich kein Lösungsmittelmolekül in der Elementarzelle. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

5.8 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMe}_5)_2\text{SnMe}_3]$ **8**

Es werden 100 mg (0.151 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMe}_5)_2\text{Li}(\text{py})_2]$ in 10 ml Toluol gelöst. Nach langsamer Zugabe von 30 mg (0.151 mmol) Me_3SnCl bei 0°C wird die Lösung 3h bei

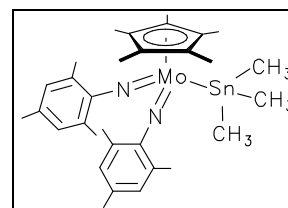
RT gerührt. Die Reaktionslösung wird über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelrote ölige Rückstand wird in 5 ml Hexan gelöst. Bei -80°C fällt ein dunkelroter Feststoff aus. Die überstehende Hexanlösung wird abgenommen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 35 mg (40% d.Th.)

dunkelroter
Feststoff

Schmelzpunkt: 170°C (Zers.)

C₃₁H₄₆N₂SnMo (661.37)



¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆):

δ = 0.43 (s, 9H, Sn(CH₃)₃), $^2J_{(117,119)\text{Sn-H}} = 40.0$ Hz), 1.87 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.08 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.39 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.72 (s, 4H, Mes-(H)_m) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆):

δ = -3.28 (s, Sn(CH₃)₃), $^1J_{(117,119)\text{Sn-C}} = 212.0$ Hz), 12.01 (s, C₅(CH₃)₅), 20.01 (s, Mes-(CH₃)_o), 21.03 (s, Mes-(CH₃)_p), 114.22 (s, C₅(CH₃)₅), 128.91 (s, Mes-C(3, 5)), 130.82 (s, Mes-C(2, 6)), 133.22 (s, Mes-C(4)), 153.47 (s, Mes-C(1)) ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (149.2 MHz, C₆D₆):

δ = 101.85 (s, Sn(CH₃)₃) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1605 m ν (C=C), 1314 vs, 1296 m und 1272 vs ν (Mo=N-C), 1163 m, 1068 m, sh, 1023 s, 972 s, 926 m, 855 s, 845 vs, 796 m, 750 vs, 724 s, 612 vw, 596 s, 515 m, 504 s, 496 s, 455 w, 414 m cm⁻¹.

CHN: ber.: C 56.30 H 7.01 N 4.24

gef.: C 53.32 H 6.92 N 4.16

EI-MS (70eV):

m/z = 662 (M⁺, 32.89%), 647 (M⁺-CH₃, 21.12%), 498 ([Cp*Mo(NMes)₂], 100%).

5.9 DARSTELLUNG VON [(η^5 -C₅Me₅)W(NMes)₂GeMe₃] **9**

Zu einer Suspension von 150 mg (0.179 mmol) [(η^5 -C₅Me₅)W(NMes)₂Li(py')₂] in 15 ml Benzol werden 75 mg (0.179 mmol) Me₃Ge(OSO₂C₄F₉) bei ca. 5°C gegeben. Dabei wird ein sofortiger Farbumschlag von Grün nach Rot beobachtet. Die klare Lösung wird weitere 5h bei

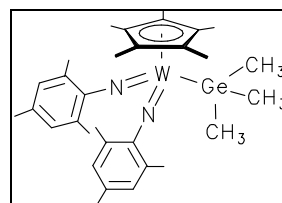
RT gerührt. Die Lösung wird über eine mit Celite beschickte Glasinterfritte filtriert und das Filtrat vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende Feststoff wird mit 10 ml Hexan versetzt. Aus dem konzentrierten Hexanextrakt kann die gewünschte Verbindung in Form von roten Nadeln bei -30°C kristallisiert werden.

Ausbeute: 75 mg (65% d.Th.)

dunkelrote
Nadeln

Schmelzpunkt: 197°C (Zers.)

C₃₁H₄₆GeN₂W (703.10)



¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆):

δ = 0.69 (s, 9H, Ge(CH₃)₃), 1.93 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.12 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.41 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.79 (s, 4H, Mes-(H)_m) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆):

δ = 7.58 (s, Ge(CH₃)₃), 11.66 (s, C₅(CH₃)₅), 19.90 (s, Mes-(CH₃)_o), 20.97 (s, Mes-(CH₃)_p), 113.79 (s, C₅(CH₃)₅), 128.24 (s, Mes-C(3, 5)), 130.86 (s, Mes-C(2, 6)), 132.35 (s, Mes-C(4)), 153.74 (s, Mes-C(1)) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1604 w ν (C=C), 1334 vs, 1311 s, 1286 vs und 1263 m ν (W=N-C), 1212 m, 1164 m, 1097 m, br, 1023 s, 979 m, 952 w, 935 w, sh, 854 s, 814 vs, 788 vw, 727 w, 595 w, 577 w, 571 w, 555 w cm⁻¹.

CHN: ber.: C 52.95 H 6.59 N 3.98

gef.: C 51.28 H 5.93 N 4.20

EI-MS (70eV):

m/z = 702 (M⁺, 54.78%), 687 (M⁺-CH₃, 8.94%), 585 (M⁺-GeMe₃, 100%).

5.10 DARSTELLUNG VON [(η^5 -C₅Me₅)Mo(NMes)₂GeMe₃] **10**

100 mg (0.151 mmol) [(η^5 -C₅Me₅)Mo(NMes)₂Li(py)₂] werden in 15 ml Benzol suspendiert. Bei RT werden 63 mg (0.151 mmol) Me₃Ge(OS(O)₂C₄F₉) hinzuge tropft. Es entsteht sofort eine dunkelrote klare Lösung. Nach 5-stündigem Rühren bei RT erfolgt eine Filtration über eine Schicht ausgeheiztes Celite. Das Lösungsmittel wird vollständig vom Filtrat entfernt und

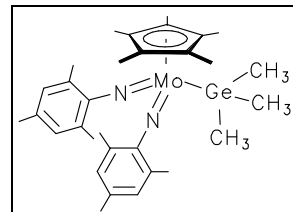
der ölige Rückstand mit 10 ml Hexan versetzt. Bei -30°C fällt das Produkt als dunkelrotes Pulver aus.

Ausbeute: 75 mg (40% d.Th.)

dunkelrotes
Pulver

Schmelzpunkt: 179°C (Zers.)

$\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{GeN}_2\text{Mo}$ (615.27)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.64$ (s, 9H, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$), 1.86 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.09 (s, 6H, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_p$), 2.41 (s, 12H, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_o$), 6.73 (s, 4H, $\text{Mes}-(\text{H})_m$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6):

$\delta = 7.25$ (s, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$), 11.78 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 19.93 (s, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_o$), 21.00 (s, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_p$), 114.47 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 129.03 (s, $\text{Mes}-\text{C}(3, 5)$), 131.10 (s, $\text{Mes}-\text{C}(2, 6)$), 137.57 (s, $\text{Mes}-\text{C}(4)$), 150.87 (s, $\text{Mes}-\text{C}(1)$) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 1602$ w $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1310 m, 1273 vs und 1211 m $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1161 w, 1098 m, br, 1024 m, 970 m, 928 w, sh, 853 s, 812 vs, 743 vw, 725 w, 669 w, 594 w, 579 w, 569 w cm^{-1} .

CHN: ber.: C 60.52 H 7.54 N 4.55

gef.: C 55.36 H 6.88 N 4.52

EI-MS (70eV):

$m/z = 616$ (M^+ , 80.38%), 499 ($\text{M}^+ - \text{GeMe}_3$, 100%).

5.11 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ **11**

Ein Gemenge aus 80 mg (0.096 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ und 47 mg (0.096 mmol) $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ wird bei RT mit 10 ml Benzol versetzt. Es tritt innerhalb von 2 min eine Farbänderung von Grün nach Orangerot ein. Nachdem die Lösung 2h bei RT gerührt wurde, werden unlösliche Bestandteile durch Filtration über ausgeheiztem Celite abgetrennt. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingeeengt und mit 7 ml Hexan versetzt. Dabei fällt ein orangefarbenes Pulver aus. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der Feststoff im

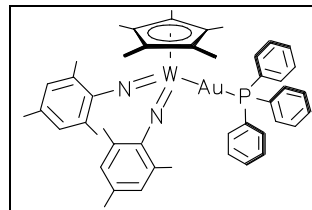
Hochvakuum getrocknet. Es können Einkristalle aus benzolischer Lösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 70 mg (70% d.Th.)

orangefarbenes
Pulver

Schmelzpunkt: 149°C (Zers.)

C₄₆H₅₂AuN₂PW (1044.72)



¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆):

δ = 2.18 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.25 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.70 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.88 (s, 4H, Mes-(H)_m), 6.97- 7.01 (m, 9H, Ph-(H)_{p,o}), 7.46-7.58 (m, 6H, Ph-(H)_m) ppm.

¹³C-NMR (75.47 MHz, C₆D₆):

δ = 12.92 (s, C₅(CH₃)₅), 21.01 (s, Mes-(CH₃)_p), 21.29 (s, Mes-(CH₃)_o), 111.55 (s, C₅(CH₃)₅), 127.38 (s, Mes-C(2, 6)), 128.13 (s, Mes-C(3, 5)), 128.17 (s, Mes-C(4)), 128.62 (d, Ph-C(3, 5), ³J_(31P-C) = 9.8 Hz), 130.68 (d, Ph-C(4), ⁴J_(31P-C) = 2.7 Hz), 133.03 (d, Ph-C(1), ¹J_(31P-C) = 39.2 Hz), 134.51 (d, Ph-C(2, 6), ²J_(31P-C) = 14.3 Hz), 155.36 (s, Mes-C(1)) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆):

δ = 60.86 (s, PPh₃) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1607 s, 1571 w v(C=C), 1528 m, 1349 vs, 1324 vs, 1290 vs, 1261 m und 1228 m v(W=N-C), 1183 m, 1164 m, 1099 s, 1070 m, 1027 s, 1000 m, 986 m, 977 s, 950 w, 936 w, 854 s, 805 m, 750 s, 729 m, 708 m, 696 s, 617 vw, 597 vw, 586 vw, 567 vw, 526 s, 500 s, 444 w, 429 w cm⁻¹.

CHN: ber.: C 52.89 H 5.02 N 2.68

gef.: C 52.99 H 5.47 N 2.39

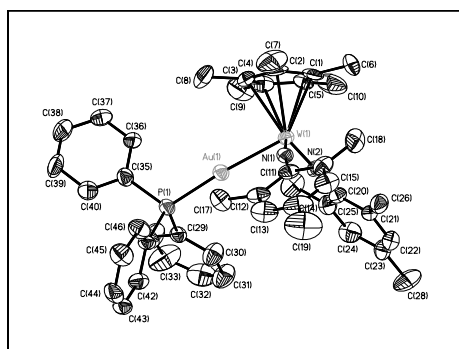
EI-MS (70eV):

m/z = 935 (M⁺-HPPPh, 0.58%), 586 ([(η^5 -C₅Me₅)W(NMes)₂H], 10.71%).

APCI-MS (CH₃CN):

pos.: m/z = 1044 (M⁺, 67%), 859 (M⁺-PPh₂, 2%), 588 ([(η^5 -C₅Me₅)W(NMes)₂H] + 2H⁺, 50%), 263 (PPh₃ + H⁺, 98%), 136 (NH₂Mes + H⁺ und C₁₀H₁₅ + H⁺, 100%).

Neben den o.g. spektroskopischen und elementaranalytischen Methoden konnte die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMe}_2)_2\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ röntgenspektroskopisch untersucht werden. Die Messung wurde auf einem Enraf Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bei -80°C durchgeführt. Der Einkristall war ein orangefarbenes Rechteck mit den Abmessungen $(0.40 \cdot 0.30 \cdot 0.25) \text{ mm}^3$.



Die Verbindung kristallisiert triklin mit der Einheitszelle $a = 12.702(2)\text{\AA}$, $b = 14.047(3)\text{\AA}$, $c = 16.071(4)\text{\AA}$, $\alpha = 69.18(2)^\circ$, $\beta = 80.342(17)^\circ$, $\gamma = 77.416(17)^\circ$ in der Raumgruppe P-1 (Nr. = 2), mit $Z = 2$ und mit dem Zellvolumen $V = 2602.9(9)\text{\AA}^3$. Die Zelle wurde mit 25 Reflexen im Bereich von 17.6 bis $19.0^\circ 2\theta$ bestimmt. Es wurden im Bereich von 2.24 bis

$24.96^\circ 2\theta$ 9314 Reflexe gemessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe reduziert sich die Anzahl auf 8925. Entsprechend dem $[I > 2\sigma(I)]$ werden 6172 beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 5.091 mm^{-1} . Die Absorptionskorrektur wurde empirisch mit Hilfe von ψ -scans durchgeführt. Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson Methode gelöst. Unter Benutzung der vollen Matrix an F^2 wurde die Strukturbestimmung mit $R = 0.0439$, $wR_2 = 0.1032$ verfeinert. Die Restelektronendichte beträgt maximal 1.376 und minimal -1.391 e/\AA^3 . Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Es befindet sich 2 Benzolmoleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Kohlenstoffatome konnten anisotrop behandelt, die H-Atome auf berechneten Lagen mit in die Verfeinerung einbezogen werden.

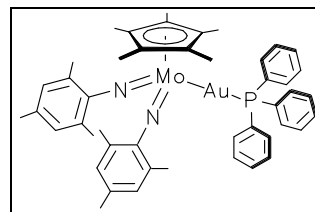
5.12 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMe}_2)_2\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ 12

Es werden 150 mg (0.202 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMe}_2)_2\text{Li}(\text{py})_2]$ in 10 ml Benzol gelöst. Zu der grünen Lösung werden 110 mg (0.220 mmol) $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ bei RT hinzugegeben. Es tritt ein sofortiger Farbumschlag nach Rot ein. Nach 30 min wird die Reaktionslösung über 2 cm ausgeheiztem Celite abfiltriert und das Filtrat vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende rote Feststoff wird in 5 ml Hexan digeriert, das ausfallende Pulver abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 150 mg (78% d.Th.) ziegelrotes Pulver

Schmelzpunkt: 55°C (Zers.)

C₄₆H₅₂AuN₂PMo (956.83)



¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆):

δ = 2.08 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.22 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.69 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.82 (s, 4H, Mes-(H)_m), 6.99 (t, 3H, Ph-(H)_p), 7.00 (t, 6H, Ph-(H)_o), 7.46-7.53 (m, 6H, Ph-(H)_m) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆):

δ = 12.93 (s, C₅(CH₃)₅), 21.05 (s, Mes-(CH₃)_p), 21.11 (s, Mes-(CH₃)_o), 111.91 (s, C₅(CH₃)₅), 127.39 (s, Mes-C(2, 6)), 128.48 (s, Mes-C(4)), 128.56 (s, Mes-C(3, 5)), 128.98 (d, Ph-C(3, 5), ³J_(P-C) = 10.3 Hz), 130.70 (s, Ph-C(4)), 132.78 (d, Ph-C(1), ¹J_(P-C) = 39.6 Hz), 134.41 (d, Ph-C(2, 6), ²J_(P-C) = 14.2 Hz), 155.08 (s, Mes-C(1)) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆):

δ = 46.91 (s, PPh₃) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1320 w, 1301 m, 1278 s, 1258 w ν(Mo=N-C), 1093 br, m, 1045 br, m, 850 w, 795 m, 749 w, 691 w, 524 w cm⁻¹.

CHN: ber.: C 57.75 H 5.48 N 2.93

gef.: C 55.38 H 5.05 N 2.96

EI-MS (70eV):

m/z = 1120 und 1007 (evtl. auf Clusterbildung zurückzuführen).

5.13 DARSTELLUNG VON [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂Au(PMe₃)] **13**

Nach dem Einwiegen von 80 mg (0.096 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂Li(py')₂] und 31 mg (0.100 mmol) [Au(PMe₃)Cl] werden die Edukte bei -80°C mit 15 ml Toluol zur Reaktion gebracht. Nach dem Erwärmen auf RT wird die orange-rote Lösung weitere 30 min gerührt, anschließend von unlöslichen Bestandteilen durch Filtration über ausgeheiztem Celite befreit und das Extrakt zur Trockne eingengt. Dabei verbleibt ein öliger Rückstand, der mit 10 ml

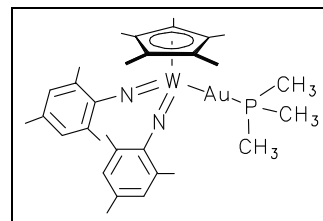
Hexan versetzt wird. Die Verbindung fällt als gelber Niederschlag an, die überstehende Lösung wird abgenommen und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 mg (55% d.Th.)

orange gelbes
Pulver

Schmelzpunkt: 156°C (Zers.)

C₃₁H₄₆AuN₂PW (858.52)



¹H-NMR (300.14 MHz, C₆D₆):

δ = 0.70 (d, 9H, P(CH₃)₃, ²J_(³¹P-H) = 8.4 Hz), 2.19 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.29 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.74 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.97 (s, 4H, Mes-(H)_m) ppm.

¹³C-NMR (75.47 MHz, C₆D₆):

δ = 12.85 (s, C₅(CH₃)₅), 15.67 (d, P(CH₃)₃, ¹J_(P-C) = 23.3 Hz), 21.06 (s, Mes-(CH₃)_p), 21.17 (s, Mes-(CH₃)_o), 111.18 (s, C₅(CH₃)₅), 127.28 (s, Mes-C(2, 6)), 128.48 (s, Mes-C(3, 5)), 128.77 (s, Mes-C(4)), 151.43 (s, Mes-C(1)) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆):

δ = 32.57 (s, P(CH₃)₃) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1607 m ν(C=C), 1350 vs, 1325 vs, 1289 vs und 1262 m ν(W=N-C), 1163 m, 1128 m, 1100 m, 1026 s, 1011 m, 976 vs, 959 vs, 853 vs, 804 m, 745 m, 729 s, 677 m, 621 w, 585 w, 565 w cm⁻¹.

CHN: ber.: C 43.37 H 5.40 N 3.26

gef.: C 45.24 H 5.61 N 2.87

EI-MS (70eV):

m/z = 828 (M⁺ - 2 CH₃, 3.69%), 637 (M⁺ - Au(CH₃)₂, 100%).

APCI-MS (CH₃CN):

m/z = 858 (M⁺, 100%), 585 (M⁺ - Au(PMe₃), 33%), 136 (NH₂Mes + H⁺ und C₁₀H₁₅ + H⁺, 85%).

5.14 DARSTELLUNG VON [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂]₂Hg] **14**

Zu 100 mg (0.120 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂Li(py')₂] werden 37 mg (0.120 mmol) PhHgCl gegeben und mit 10 ml Benzol bei RT versetzt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung

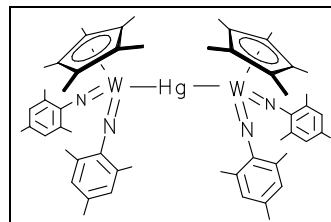
innerhalb von 2 min von Grün nach Orangerot. Nach 2-stündigem Rühren wird die Lösung über 2 cm ausgeheiztem Celite abfiltriert und das Filtrat zur Trockne abgedampft. Der hellrote Rückstand wird zweimal mit je 7 ml kaltem Pentan gewaschen. Der ausfallende Niederschlag wird von der überstehenden Lösung befreit und das orangefarbene Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 47 mg (57% d.Th.)

orangefarbenes
Pulver

Schmelzpunkt: 185°C (Zers.)

C₅₆H₇₄HgN₄W₂ (1371.52)



¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆):

δ = 1.93 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 2.20 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.50 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.87 (s, 4H, Mes-(H)_m) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆):

δ = 11.99 (s, C₅(CH₃)₅), 20.24 (s, Mes-(CH₃)_o), 21.00 (s, Mes-(CH₃)_p), 112.64 (s, C₅(CH₃)₅), 128.29 (s, Mes-C(3, 5)), 129.54 (s, Mes-C(2, 6)), 130.60 (s, Mes-C(4)), 154.49 (s, Mes-C(1)) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1589 w v(C=C), 1285 vs, 1254 vs und 1229 s v(W=N-C), 1160 vs, 1097 s, 1031 vs, 843 m, 818 s, 806 s, 794 s, 638 vs, 574 w, 518 m cm⁻¹.

CHN: ber.: C 49.04 H 5.44 N 4.09

gef.: C 47.86 H 5.62 N 4.17

Hg-Analyse: ber.: 14.62

gef.: 12.94

EI-MS (70eV):

m/z = 1370 (M⁺-H, 17%), 586 (M⁺ - [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂Hg], 100%), 135 (C₁₀H₁₅⁺ und C₉H₁₃N⁺, 17%), 134 (C₁₀H₁₄⁺ und C₉H₁₂N⁺, 9%), 120 (C₉H₁₂⁺, 35%), 119 (C₉H₁₁⁺, 9%).

5.15 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{I}]$ 15

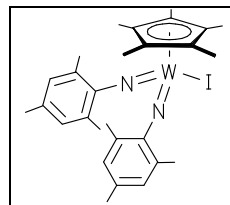
Werden 100 mg (0.120 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ und 65 mg (0.120 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ bei RT in 15 ml Benzol miteinander zur Reaktion gebracht, tritt sofort eine Verfärbung von Grün nach Dunkelrot ein. Nach 2-stündigem Rühren wird die Lösung über 2 cm ausgeheiztem Celite abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingeeengt und der dunkelrote Rückstand in 7 ml Hexan aufgenommen. Es fällt die Verbindung bei -30°C als dunkelroter Niederschlag aus. Der Feststoff wird von der überstehenden Lösung befreit und im Hochvakuum getrocknet. Kristalle der Verbindung können aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.

Ausbeute: 47 mg (40% d.Th.)

dunkelrotes
Pulver

Schmelzpunkt: 185°C (Zers.)

$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{IN}_2\text{W}$ (712.38)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.962$ (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.128 (s, 6H, Mes- $(\text{CH}_3)_p$), 2.458 (s, 12H, Mes- $(\text{CH}_3)_o$), 6.714 (s, 4H, Mes- $(\text{H})_m$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6):

$\delta = 12.21$ (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 20.86 (s, Mes- $(\text{CH}_3)_p$), 20.95 (s, Mes- $(\text{CH}_3)_o$), 117.17 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 128.64 (s, Mes- $\text{C}(3, 5)$), 130.46 (s, Mes- $\text{C}(2, 6)$), 132.81 (s, Mes- $\text{C}(4)$), 153.19 (s, Mes- $\text{C}(1)$) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 1603$ w $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1323 m, 1307 m, 1279 vs, 1164 m, 1100 w, br, 1028 m, 975 m, 933 w, 854 vs, 804 w, 731 m cm^{-1} .

CHN: ber.: C 47.21 H 5.24 N 3.93

gef.: C 47.98 H 5.17 N 3.83

EI-MS (70eV):

$m/z = 712$ (M^+ , 100%), 585 ($[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2]^+$, 1.32%), 119 (NH_2Mes , 6.48%).

5.16 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{OSiMe}_3]$ **16**

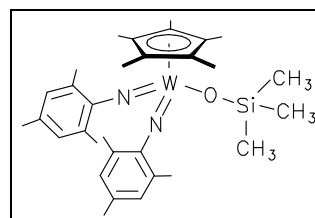
Zu einer Suspension von 150 mg (0.179 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in 15 ml Benzol werden bei RT 35 mg (0.197 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiO})_2$ mit einer Eppendorff-Pipette hinzugegeben. Es tritt ein sofortiger Farbumschlag von Hellgrün nach Orange ein. Nach 3h Rühren bei RT wird die Verbindung von unlöslichen Bestandteilen durch Filtration über ausgeheizter Celite befreit. Das Benzolextrakt wird zur Trockne eingedampft. Der orangefarbene Rückstand wird in Toluol gelöst und die Lösung mit 5 ml Pentan überschichtet. Aus diesem Gemisch kristallisiert die Verbindung bei -30°C aus. Die überstehende Lösung wird verworfen und die Kristalle im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 66 mg (55% d.Th.)

orangefarbene
Kristallnadeln

Schmelzpunkt: 175°C (Zers.)

$\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{OSiW}$ (674.66)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.25$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.86 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.24 (s, 6H, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_p$), 2.48 (s, 12H, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_o$), 6.84 (s, 4H, $\text{Mes}-(\text{H})_m$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 3.58$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 11.02 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 19.83 (s, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_o$), 20.79 (s, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_p$), 117.12 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 128.40 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(3, 5)$), 131.44 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(4)$), 131.52 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(2, 6)$), 151.01 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(1)$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.50 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.27$ (s, $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

IR (Nujol):

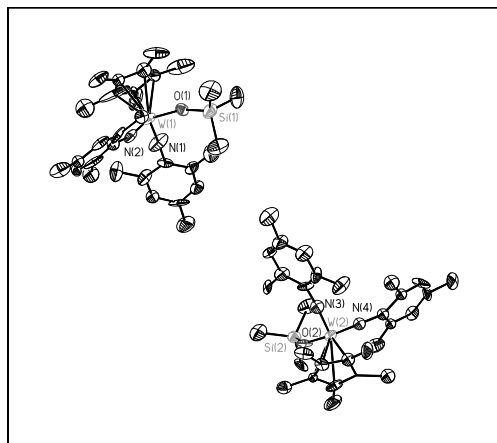
$\tilde{\nu} = 1607$ vw $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1343 s, 1321 vs, 1289 vs, 1262 w, 1246 m $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1163 w, 1098 w, br, 1024 w, br, 980 m, 936 w, 855 m, 835 s, 804 m, 747 w, 733 w, 725 w, 677 vw cm^{-1} .

CHN: ber.: C 55.19 H 6.87 N 4.43

gef.: C 55.99 H 6.93 N 5.23

EI-MS (70eV):

$m/z = 674$ (M^+ , 77.14%), 659 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 5.36%), 600 ($\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 4.16%), 583 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2]$, 5.80%), 539 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2] - 3 \text{CH}_3$, 100%).



Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{OSiMe}_3]$ konnte ebenfalls mit einer Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Die Messung wurde auf einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bei -40°C durchgeführt. Es befinden sich 2 symmetrieunabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Der Einkristall war ein orangefarbenes Stäbchen mit den Abmessungen $(0.25 \cdot 0.15 \cdot 0.10) \text{ mm}^3$. Die Verbindung kristallisiert

monoklin mit der Einheitszelle $a = 36.713(5)\text{\AA}$, $b = 12.496(5)\text{\AA}$, $c = 13.508(5)\text{\AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90.742(5)^\circ$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.: 14), $Z = 8$ mit dem Zellvolumen $6196(3)\text{\AA}^3$. Die Zelle wurde mit 16 Reflexen im Bereich von 4.9 bis $8.6^\circ 2\theta$ bestimmt. Die Verwendung von Reflexen höherer Beugungswinkel führten zu keiner verbesserten Verfeinerung der Zellkonstanten. Es wurden im Bereich von 1.97 bis $24.00^\circ 2\theta$ 10662 Reflexe gemessen, davon sind 8340 symmetrieunabhängig und verwendet, 4525 beobachtet worden. Der Absorptionskoeffizient beträgt 3.791 mm^{-1} . Die Absorptionskorrektur wurde empirisch mit Hilfe von ψ -scans durchgeführt. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst. Unter der Vollmatrixverfeinerung an F^2 wurde die Strukturbestimmung mit den Werten $R = 0.0907$, $wR_2 = 0.2833$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt maximal 3.224 und minimal -3.590 e/\AA^3 . Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Es befindet sich kein Solvensmolekül in der Elementarzelle. Die hohe Restelektronendichte befindet sich am Wolframzentrum und konnte nicht durch die Absorptionskorrektur verringert werden. Ein systematischer Fehler im Reflexdatensatz zur Erklärung der schlechten R - und wR_2 -Werte konnte nicht festgestellt werden.

5.17 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{SMe}]$ 17

Nach dem Suspendieren von 100 mg (0.120 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in 15 ml Benzol werden 12 mg (0.126 mmol, 11.2 μl) MeS-SMe mit einer Eppendorff-Pipette hinzuge tropft. Die rote Lösung wird bei RT 2h gerührt. Nach Filtration über eine Schicht ausgeheizten Celites wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert. Nach Zugabe von 10 ml

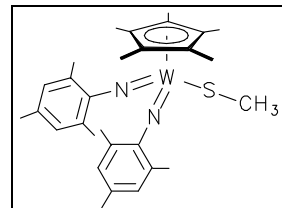
Hexan fällt ein dunkelroter Niederschlag aus. Nach Filtration wird der Feststoff nochmals mit 5 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 38 mg (50% d.Th.)

dunkelrotes
Pulver

Schmelzpunkt: 198°C (Zers.)

C₂₉H₄₀N₂SW (632.56)



¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆):

δ = 1.84 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.23 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.55 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 2.80 (s, 3H, SCH₃), 6.82 (s, 4H, Mes-(H)_m) ppm.

¹³C-NMR (75.47 MHz, C₆D₆):

δ = 10.77 (s, C₅(CH₃)₅), 19.10 (s, Mes-(CH₃)_o), 20.85 (s, Mes-(CH₃)_p), 23.66 (s, SCH₃), 115.39 (s, C₅(CH₃)₅), 128.51 (s, Mes-C(3, 5)), 130.56 (s, Mes-C(2, 6)), 131.35 (s, Mes-C(4)), 152.54 (s, Mes-C(1)) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1636 m, 1603w, 1541 m ν(C=C), 1329 s, 1308 vs, 1281 vs, 1268 vs und 1227 w ν(W=N-C), 1161 m, 1100 vs, br, 1028 vs, br, 972 s, 930 w, 849 s, sh, 802 vs, 729 m, 708 w, 585 w, 538 w, br cm⁻¹.

CHN: ber.: C 55.06 H 6.37 N 4.43

gef.: C 56.00 H 6.54 N 5.03

EI-MS (70eV):

m/z = 632 (M⁺, 100%), 617 (M⁺-CH₃, 17.26%), 583 [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂], 41.65%).

5.18 DARSTELLUNG VON [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂SᵗBu] **18**

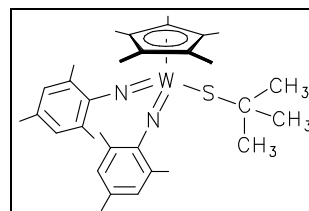
Zu einer Suspension aus 100 mg (0.120 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂Li(py')₂] in 15 ml Benzol werden 22 mg (0.126 mmol, 24 µl) *t*BuS-SᵗBu mit einer Eppendorff-Pipette getropft. Es erfolgt eine langsame Verfärbung der grünen Lösung nach Dunkelrot. Nach 20-stündigem Rühren wird das Produkt in Toluol extrahiert und durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt. Der dunkelrote, ölige Rückstand

wird mit 10 ml Hexan vollständig gelöst. Bei -30°C fällt die Verbindung als dunkelrotes Pulver aus, die überstehende Lösung wird abgenommen und der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 32 mg (40% d.Th.) rotes Pulver

Schmelzpunkt: 232°C (Zers.)

C₃₂H₄₆N₂SW (674.64)



¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆):

δ = 1.21 (s, 9H, SC(CH₃)₃), 1.93 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.21 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.39 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.84 (s, 4H, Mes-(H)_m) ppm.

¹³C-NMR (75.47 MHz, C₆D₆):

δ = 11.22 (s, C₅(CH₃)₅), 19.35 (s, Mes-(CH₃)_o), 20.94 (s, Mes-(CH₃)_p), 30.63 (s, SC(CH₃)₃), 45.92 (s, SC(CH₃)₃), 113.56 (s, C₅(CH₃)₅), 126.51 (s, Mes-C(3, 5)), 129.25 (s, Mes-C(2, 6)), 129.80 (s, Mes-C(4)), 153.75 (s, Mes-C(1)) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1634 w, 1539 w ν(C=C), 1352 m, 1328 vs, 1289 m, 1261 s und 1226 vw ν(W=N-C), 1163 vw, 1096 s, br, 1026 s, br, 979 m, 938 vw, 853 s, 802 vs, 733 w, 727 m cm⁻¹.

CHN: ber.: C 56.97 H 6.87 N 4.15

gef.: C 55.90 H 6.65 N 4.06

EI-MS (70eV):

m/z = 674 (M⁺, 1.47%), 659 (M⁺-CH₃, 2.01%), 616 (M⁺-C(CH₃)₃, 4.13%), 585 [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂], 100%).

5.19 DARSTELLUNG VON [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂SPh] **19**

Eine Suspension von 100 mg (0.120 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂Li(py')₂] in 15 ml Benzol wird mit 28 mg (0.126 mmol) PhS-SPh versetzt. Die sich sofort nach Dunkelrot färbende Lösung wird bei RT 2h gerührt. Danach werden unlösliche Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der zurückbleibende ziegelrote Feststoff

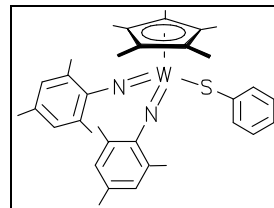
wird zweimal mit jeweils 10 ml Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der ausgefallene Niederschlag im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 50 mg (60% d.Th.)

ziegelrotes
Pulver

Schmelzpunkt: 212°C (Zers.)

C₃₄H₄₂N₂SW (694.64)



¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆):

δ = 1.86 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.15 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.41 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.66 (d, 1H, Ph-(H)_p), 6.71 (s, 4H, Mes-(H)_m), 6.82 (t, 2H, Ph-(H)_m), 7.93 (s, br, 2H, Ph-(H)_o) ppm.

¹³C-NMR (75.47 MHz, C₆D₆):

δ = 10.80 (s, C₅(CH₃)₅), 19.22 (s, Mes-(CH₃)_o), 20.78 (s, Mes-(CH₃)_p), 115.87 (s, C₅(CH₃)₅), 123.93 (s, Ph-C(3, 5)), 128.11 (s, Ph-C(4)), 128.45 (s, Ph-C(2, 6)), 129.24 (s, Ph-C(1)), 130.43 (s, Mes-C(3, 5)), 131.58 (s, Mes-C(2, 6)), 132.40 (s, Mes-C(4)), 152.36 (s, Mes-C(1)) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1659 w ν(C=C), 1337 w, 1316 s, 1285 s, br ν(W=N-C), 1163 vw, 1082 w, 1028 m, 936 vw, 849 s, 739 w, 727 w, 696 w, 669 w, 565 w cm⁻¹.

CHN: ber.: C 58.79 H 6.09 N 4.03

gef.: C 58.92 H 5.83 N 4.06

EI-MS (70eV):

m/z = 694 (M⁺, 100%), 584 (M⁺-SPh, 27.94%).

5.20 DARSTELLUNG VON [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂S(2-benzothiazolyl)] **20**

Ein Gemenge aus 150 mg (0.179 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂Li(py')₂] und 62 mg (0.186 mmol) Bis(2-benzothiazyl)disulfid wird mit 15 ml Benzol versetzt. Die sich sofort nach Dunkelrot färbende Lösung wird 2h bei RT gerührt. Danach werden unlösliche Bestandteile durch Filtration über Celite abgetrennt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der ölige, violett-rote Rückstand wird mit 15 ml Hexan versetzt und bei -30°C zur Kristalli-

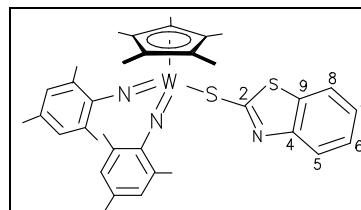
sation gebracht. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristalle im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 94 mg (70% d.Th.)

violette
Kristalle

Schmelzpunkt: 225°C (Zers.)

C₃₅H₄₁N₃S₂W (751.71)



¹H-NMR (300.14 MHz, C₆D₆):

δ = 1.80 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.11 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.42 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.67 (s, 4H, Mes-(H)_m), 6.64 - 6.80 (tr,tr, 1H, Ar-H(7)), 6.73 - 6.82 (tr,tr, 1H, Ar-H(8)), 6.92 - 6.97 (sept., 1H, Ar-H(6)), 7.95 - 7.98 (d, br, 1H, Ar-H(5)) ppm.

¹³C-NMR (75.47 MHz, C₆D₆):

δ = 10.72 (s, C₅(CH₃)₅), 19.47 (s, Mes-(CH₃)_o), 20.75 (s, Mes-(CH₃)_p), 116.51 (s, C₅(CH₃)₅), 120.82 (s, Ar-C(6, 7)), 121.77 (s, Ar-C(8)), 123.37 (s, Ar-C(9)), 125.61 (s, Ar-C(5)), 130.56 (s, Mes-C(3, 5)), 132.42 (s, Mes-C(2, 6)), 138.97 (s, Mes-C(4)), 151.54 (s, Ar-C(4)), 152.22 (s, Mes-C(1)), 155.27 (s, Ar-C(2)) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1607 w v(C=C), 1337 m, 1316 vs, 1287 vs und 1262 vs v(W=N-C), 1163 w, 1096 s, br, 1024 vs, br, 978 s, 936 vw, 853 s, 802 vs, 754 s, 727 m cm⁻¹.

CHN: ber.: C 55.92 H 5.50 N 5.59

gef.: C 55.62 H 5.55 N 5.54

EI-MS (70eV):

m/z = 751 (M⁺, 2.20%), 618 (M⁺-C(S)(N)C₆H₄, 1.92%), 586 ([(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂], 6.88%), 135 (NH₂Mes, 100%).

5.21 DARSTELLUNG VON [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂SePh] **21**

Die Edukte, 100 mg (0.120 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂Li(py')₂] und 41 mg (0.132 mmol) PhSe-SePh, werden in 15 ml Benzol zur Reaktion gebracht. Bei der Zugabe des Lösungsmittels verfärbt sich die Lösung sofort nach Kirschrot. Nach 4-stündigem Reagieren bei RT werden die unlöslichen Bestandteile durch Filtration abgetrennt, das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und der zurückbleibende Feststoff mit 15 ml Hexan versetzt. Die

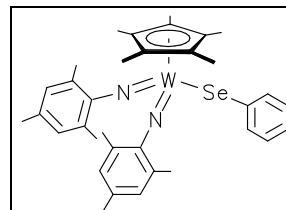
überstehende Hexanlösung wird abgenommen und der ausgefallene Niederschlag im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 45 mg (51% d.Th.)

dunkelrotes
Pulver

Schmelzpunkt: 198°C (Zers.)

C₃₄H₄₂N₂SeW (741.54)



¹H-NMR (300.14 MHz, C₆D₆):

δ = 1.88 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.14 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.46 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.66-6.69 (m, 1H, Ph-(H)_p), 6.70 (s, 4H, Mes-(H)_m), 6.74 - 6.79 (m, 2H, Ph-(H)_m), 7.93 - 7.97 (m, 2H, Ph-(H)_o) ppm.

¹³C-NMR (75.47 MHz, C₆D₆):

δ = 11.04 (s, C₅(CH₃)₅), 19.72 (s, Mes-(CH₃)_o), 20.79 (s, Mes-(CH₃)_p), 115.54 (s, C₅(CH₃)₅), 124.63 (s, Ph-C(3, 5)), 128.50 (s, Ph-C(2, 6)), 129.34 (s, Ph-C(4)), 130.36 (s, Mes-C(3, 5)), 131.79 (s, Ph-C(1)), 134.16 (s, Mes-C(2, 6)), 136.12 (s, Mes-C(4)), 152.64 (s, Mes-C(1)) ppm.

⁷⁷Se-NMR (76.3 MHz, C₆D₆):

δ = 230.05 (s, SePh) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1729 vs, 1633 w, 1605 m, 1576 s v(C=C), 1334 s, 1312 vs, 1285 s, br v(W=N-C), 1162 m, 1123 s, 1070 s, 1024 s, 977 m, 850 s, 805 s, br, 734 vs, 728 w, 705 s, sh, 689 m cm⁻¹.

CHN: ber.: C 55.07 H 5.71 N 3.78

gef.: C 54.47 H 6.37 N 3.05

EI-MS (70eV):

m/z = 742 (M⁺, 100%), 584 (M⁺-SePh, 64.23%), 135 (NH₂Mes, 45.89%).

5.22 DARSTELLUNG VON [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂TePh] **22**

Zu einer Suspension aus 100 mg (0.120 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)W(NMes)₂Li(py')₂] in 15 ml Benzol werden bei RT 50 mg (0.122 mmol) PhTe-TePh gegeben. Dabei tritt ein sofortiger Farbumschlag nach Dunkelrot auf. Nach 4-stündiger Reaktion werden unlösliche Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der zurückbleibende, ölige

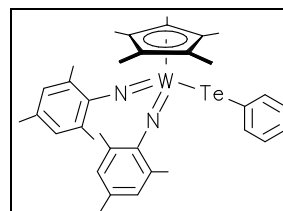
Feststoff wird mit 15 ml Hexan versetzt und bei -30°C zur Kristallisation gebracht. Die feinkristalline, pulvrige Verbindung wird von der überstehenden Hexanlösung befreit und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 46 mg (60% d.Th.)

dunkelrotes
Pulver

Schmelzpunkt: 235°C (Zers.)

$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{TeW}$ (790.18)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.93$ (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}_3})_5$), 2.10 (s, 6H, Mes-($\underline{\text{CH}_3})_{\text{p}}$), 2.46 (s, 12H, Mes-($\underline{\text{CH}_3})_{\text{o}}$), $6.65 - 6.69$ (m, 2H, Ph-($\underline{\text{H}}_{\text{m}}$), 6.69 (s, 4H, Mes-($\underline{\text{H}}_{\text{m}}$), $7.87 - 7.91$ (m, 2H, Ph-($\underline{\text{H}}_{\text{o}}$), 6.84 (s, br, 1H, Ph-($\underline{\text{H}}_{\text{p}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 11.82$ (s, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}_3})_5$), 20.48 (s, Mes-($\underline{\text{CH}_3})_{\text{o}}$), 20.89 (s, Mes-($\underline{\text{CH}_3})_{\text{p}}$), 111.89 (s, Ph- $\underline{\text{C}}(4)$), 115.21 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 125.76 (s, Ph- $\underline{\text{C}}(3, 5)$), 128.30 (s, Ph- $\underline{\text{C}}(2, 6)$), 129.43 (s, Ph- $\underline{\text{C}}(1)$), 130.57 (s, Mes- $\underline{\text{C}}(3, 5)$), 132.42 (s, Mes- $\underline{\text{C}}(4)$), 139.49 (s, Mes- $\underline{\text{C}}(2, 6)$), 153.03 (s, Mes- $\underline{\text{C}}(1)$) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 1636$ m, 1607 vw, 1572 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1335 s, 1316 vs, 1285 vs und 1262 s, br $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1161 m, 1098 s, br, 1017 vs, br, 978 m, 936 w, 851 s, 804 vs, br, 729 s, 691 m cm^{-1} .

CHN: ber.: C 51.68 H 5.36 N 3.55

gef.: C 49.25 H 5.40 N 3.96

EI-MS (70eV):

$m/z = 790$ (M^+ , 59.09%), 713 ($\text{M}^+ - \text{Ph}$, 12.99%), 585 [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2$], 100%), 134 (NHMes , 52.95%).

5.23 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{N}_3\text{HSiMe}_3]$ 23

Es werden 90 mg (0.108 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in 10 ml Benzol gelöst und 14 mg (0.118 mmol, 16 μl) Me_3SiN_3 bei RT hinzugegeben. Es tritt ein schlagartiger Farbwechsel von Hellgrün nach Orange ein. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Rühren wird das

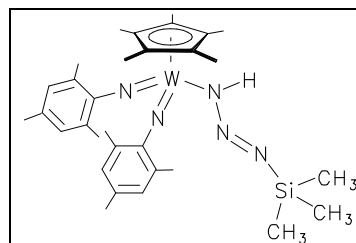
Lösungsmittel vollständig im Vakuum abdestilliert. Der zurückbleibende ölige Rückstand wird mit 5 ml Pentan digeriert. Das ausfallende, orangefarbene Pulver wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 35 mg (46% d.Th.)

orangefarbenes
Pulver

Schmelzpunkt: 116°C (Zers.)

C₃₁H₄₇N₅SiW (701.66)



¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆):

δ = 0.17 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.86 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.19 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.44 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.08 (s, 1H, N-(H)), 6.81 (s, 4H, Mes-(H)_m) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆):

δ = 3.70 (s, Si(CH₃)₃), 11.25 (s, C₅(CH₃)₅), 19.55 (s, Mes-(CH₃)_o), 20.86 (s, Mes-(CH₃)_p), 115.67 (s, C₅(CH₃)₅), 128.74 (s, Mes-C(3, 5)), 131.90 (s, Mes-C(4)), 132.22 (s, Mes-C(2, 6)), 152.55 (s, Mes-C(1)) ppm.

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 79.50 MHz):

δ = 9.45 (s, Si(CH₃)₃) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 3435 br, w v(N-H), 2087 m, br v(N=N), 1605 m v(C=C), 1352 s, 1307 s, 1273 vs, 1246 m, 1233 m v(W=N-C), 1162 m, 1096 vs, 1021 m, 1004 m, 982 vw, 964 w, 908 vw, 876 m, 828 s, 802 m, 739 w, 674 vw, 633 vw, 615 vw, 591 vw, 571 vw, 555 vw, 528 vw, 508 vw, 451 vw, 414 vw cm⁻¹.

CHN: ber.: C 53.06 H 6.75 N 9.98

gef.: C 51.62 H 7.26 N 9.66

EI-MS (70eV):

m/z = 673 (M⁺-N₂, 43.51%), 584 ([(η^5 -C₅Me₅)W(NMes)₂], 100%), 135 (NH₂Mes, 71.68%).

5.24 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{N}_3\text{HSiMe}_3]$ **24**

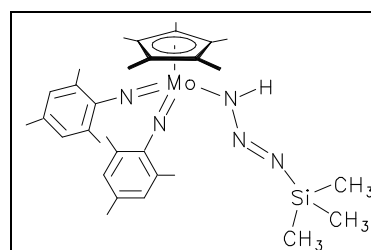
Es werden 100 mg (0.151 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_2]$ in 10 ml Benzol gelöst und 18 mg (0.151 mmol, 20 μl) Me_3SiN_3 bei RT hinzugegeben. Es setzt eine Farbänderung von Grün über Braun nach Rot ein. Nach 1h Rühren der Lösung bei RT schließt sich eine Filtration über ausgeheiztes Celite an. Das rote Extrakt wird bis zur Trockne eingengt. Der zurückbleibende ölige Rückstand wird mit 5 ml Hexan digeriert. Bei -30°C fällt ein dunkelroter Feststoff aus, der von der überstehenden Lösung befreit und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 28 mg (30% d.Th.)

rotes Pulver

Schmelzpunkt: 145°C (Zers.)

$\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{N}_5\text{SiMo}$ (613.78)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.21$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.81 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.12 (s, 6H, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_p$), 2.41 (s, 12H, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_o$), 5.59 (s, br, 1H, $\text{N}(\text{H})$), 6.72 (s, 4H, $\text{Mes}-(\text{H})_m$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.38$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 11.40 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 19.66 (s, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_o$), 20.98 (s, $\text{Mes}-(\text{CH}_3)_p$), 116.41 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 128.97 (s, $\text{Mes}-\text{C}(3, 5)$), 132.02 (s, $\text{Mes}-\text{C}(2, 6)$), 132.98 (s, $\text{Mes}-\text{C}(4)$), 153.70 (s, $\text{Mes}-\text{C}(1)$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.50 MHz, C_6D_6):

$\delta = 11.45$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 3405$ m v (N-H), 2170 vs v(N=N), 1605 m, br v (C=C), 1323 w, 1262 vs v(W=N-C), 1098 vs, br, 1024 s, br, 974 w, 930 vw, 872 m, 853 m, 802 vs, br, 747 w, 723 w, 691 vw, 642 s cm^{-1} .

CHN: ber.: C 60.66 H 7.72 N 11.41

gef.: C 56.77 H 7.04 N 10.23

EI-MS (70eV):

$m/z = 585$ ($\text{M}^+ - \text{N}_2$, 3.91%), 498 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2]$, 100%), 135 ($\text{NH}_2\text{Mes} + \text{H}^+$, 47.91%).

5.25 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{NHBMe}_2]$ 25

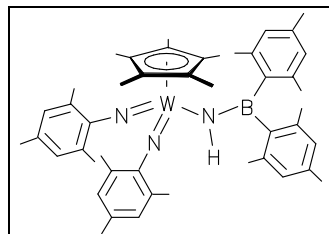
Nachdem 100 mg (0.120 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in 15 ml Toluol suspendiert sind, werden bei -78°C 37 mg (0.126 mmol) $(\text{Mes})_2\text{BN}_3$ hinzugegeben. Sofort bei Zugabe des Reagenz verfärbt sich die Suspension nach Orange. Nach langsamem Erwärmen auf RT wird die klare Lösung weitere 3h gerührt, danach über eine mit Celite beschickte Glasinterfritte abfiltriert und das erhaltene Extrakt vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der orangefarbene, ölige Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgenommen und bei -7°C zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle werden durch Abnehmen der überstehenden Lösung separiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 30 mg (30% d.Th.)

orangefarbene
Nadeln

Schmelzpunkt: 205°C (Zers.)

$\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{BN}_3\text{W}$ (849.68)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.90$ (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 2.10 (s, 6H, $\text{Mes}-(\underline{\text{CH}}_3)_p$), 2.14 (s, 12H, $\text{Mes}-(\underline{\text{CH}}_3)_o$), 2.23 (s, 6H, $\text{BMes}-(\underline{\text{CH}}_3)_p$), 2.27 (s, 12H, $\text{NMes}-(\underline{\text{CH}}_3)_o$), 6.29 (s, br, 1H, $\text{NHB}(\text{Mes})_2$), 6.73 (d, 4H, $\text{Mes}-(\underline{\text{H}})_m$), 6.79 (d, 4H, $\text{BMes}-(\underline{\text{H}})_m$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 11.21$ (s, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 20.92 (s, $\text{Mes}-(\underline{\text{CH}}_3)_p$), 21.21 (s, $\text{Mes}-(\underline{\text{CH}}_3)_o$), 22.60 (s, $\text{BMes}-(\underline{\text{CH}}_3)_o$), 22.67 (s, $\text{BMes}-(\underline{\text{CH}}_3)_p$), 113.59 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 126.53 (s, $\text{BMes}-\underline{\text{C}}(3, 5)$), 128.17 (s, $\text{BMes}-\underline{\text{C}}(2, 6)$), 128.75 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(3, 5)$), 128.86 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(2, 6)$), 129.24 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(4)$), 129.81 (s, $\text{BMes}-\underline{\text{C}}(4)$), 141.21 (s, $\text{BMes}-\underline{\text{C}}(1)$), 150.47 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(1)$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, C_6D_6):

$\delta = 51.28$ (s, br, $\underline{\text{B}}(\text{Mes})_2$) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 3150$ vw $\nu(\text{N-H})$, 1607 vs, 1541 m, 1528 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1345 vs, 1314 vs, 1287 s, 1227 s und 1211 m $\nu(\text{W}=\text{N})$, 1177 vw, 1150 m, 1065 m, 1032 w, 1003 vs, 949 w, 853 s, 839 s, 804 vs cm^{-1} .

CHN: ber.: C 65.03 H 7.12 N 4.95

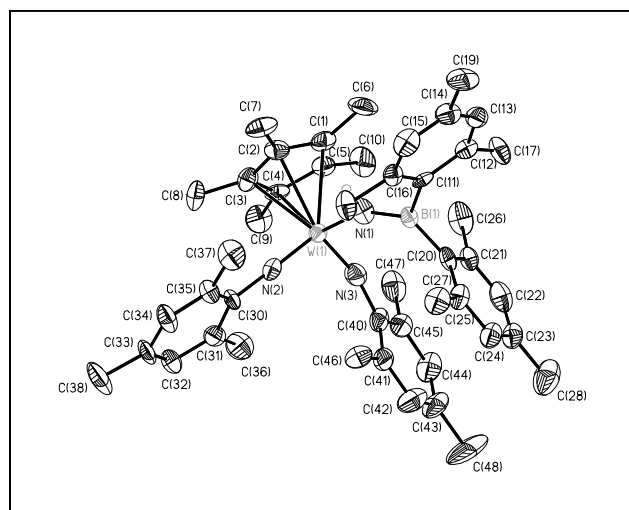
gef.: C 65.54 H 7.86 N 4.54

EI-MS (70eV):

$m/z = 849$ (M^+ , 11.89%), 585 ($[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NMes})_2]$, 20.83%), 121 (NH_2Mes , 100%).

Zu den o.g. spektroskopischen und elementaranalytischen Daten zur Charakterisierung der Verbindung wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt.

Der Einkristall von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{NHBMes}_2]$ wurden auf einem Enraf Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit MoK_α -Strahlung bei -70°C vermessen.



Der Einkristall war ein orangefarbener Quader mit den Abmessungen $(0.30 \cdot 0.25 \cdot 0.15) \text{ mm}^3$. Die Verbindung kristallisiert triklin mit der Einheitszelle $a = 11.063(2)\text{\AA}$, $b = 13.223(2)\text{\AA}$, $c = 14.502(4)\text{\AA}$, $\alpha = 86.29(2)^\circ$, $\beta = 87.658(13)^\circ$, $\gamma = 77.250(14)^\circ$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit dem Zellvolumen $V = 2064.0(8)\text{\AA}^3$. Es befinden sich 2 Moleküle in der Elementarzelle. Die

Zelle wurde mit 25 Reflexen im Bereich von 8.41 bis $19.32^\circ 2\theta$ verfeinert. Es wurden im Bereich von 2.39 bis $24.98^\circ 2\theta$ 5413 Reflexe gemessen, davon sind 5413 symmetrieunabhängig und verwendet, 3881 beobachtet worden. Der Absorptionskoeffizient beträgt 2.833 mm^{-1} . Es wurde eine empirisch Absorptionskorrektur mittels ψ -scans angewendet. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung wurde unter Verwendung der vollen Matrix an F^2 mit $R = 0.0553$, $wR_2 = 0.0989$ durchgeführt. Die Strukturbestimmung wurde mit einer Restelektronendichte von maximal 0.624 und minimal -0.598 e/\AA^3 abgeschlossen. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Das H-Atom an der Amidofunktion wurde isotrop verfeinert. Es befindet sich kein Solvensmolekül in der Elementarzelle.

5.26 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{NHTos}]$ **26**

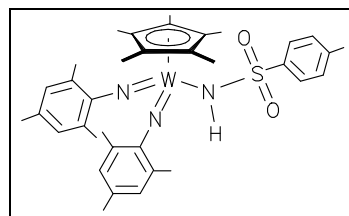
Nachdem 100 mg (0.120 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in 15 ml Toluol suspendiert sind, werden bei -78°C 17 mg (0.126 mmol) TosN_3 hinzugegeben. Die Lösung färbt sich unter langsamem Erwärmen auf RT Rot. Nachdem die Lösung 4h gerührt wurde, schließt sich die Filtration über eine Schicht ausgeheiztes Celite an. Das klare, dunkelrote Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen. Aus der gesättigten Lösung kristallisiert die Verbindung in Form von kleinen, dunkelroten Nadeln bei -30°C aus. Die Kristalle werden durch Abnehmen der überstehenden Lösung separiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 91 mg (70% d.Th.)

rote
Kristallnadeln

Schmelzpunkt: 251°C (Zers.)

$\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_2\text{SW}$ (755.69)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.76$ (s, 3H, Tos-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 2.04 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 2.14 (s, 6H, Mes-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)_p), 2.15 (s, 12H, Mes-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)_o), 4.33 (s, br, 1H, $\text{NH}\underline{\text{Tos}}$), 6.44 (d, 2H, Tos-($\underline{\text{H}}$)_m, $^4J_{(\text{H-H})} = 8.0$ Hz), 6.66 (s, 4H, Mes-($\underline{\text{H}}$)_m), 7.64 (d, 2H, Tos-($\underline{\text{H}}$)_o, $^4J_{(\text{H-H})} = 8.4$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 11.48$ (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 19.13 (s, Mes-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)_o), 20.78 (s, Tos-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)), 20.92 (s, Mes-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)_p), 118.02 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 127.06 (s, Tos- $\underline{\text{C}}(3, 5)$), 128.56 (s, Mes- $\underline{\text{C}}(3, 5)$), 128.82 (s, Tos- $\underline{\text{C}}(2, 6)$), 132.20 (s, Mes- $\underline{\text{C}}(2, 6)$), 140.63 (s, Mes- $\underline{\text{C}}(4)$), 141.92 (s, Tos- $\underline{\text{C}}(4)$), 148.86 (s, Tos- $\underline{\text{C}}(1)$), 152.44 (s, Mes- $\underline{\text{C}}(1)$) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 3264$ m v(N-H), 1605 w, 1541 m v(C=C), 1345 s, 1321 s, 1314 vs, 1287 vs, 1262 w v(W=N-C), 1148 vs, sh, 1096 m, 1032 m, br, 984 m, 909 s, 855 m, 814 m, 727 w, 708 m, 602 w, 560 m, br cm^{-1} .

CHN: ber.: C 55.63 H 6.00 N 5.56

gef.: C 55.40 H 6.15 N 5.47

EI-MS (70eV):

$m/z = 755$ (M^+ , 12.67%), 584 ($\text{M}^+ - \text{NH}_2\text{Tos} = [(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2]$, 8.66%), 134 (NH_2Mes , 100%).

5.27 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{NHPh}]$ 27

Es werden 150 mg (0.179 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ und 22 mg (0.188 mmol) PhN_3 bei -78°C in 20 ml Toluol suspendiert. Die Lösung färbt sich unter langsamem Erwärmen auf RT von Grün nach Rot. Die Reaktionsmischung wird weitere 4 h bei RT gerührt, danach werden unlösliche Bestandteile durch Filtration über ausgeheiztes Celite abgetrennt und das Lösungsmittel vollständig vom Filtrat entfernt. Der rot-ölige Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgenommen und bei -30°C gelagert. Der sich gebildete Niederschlag wird von der überstehenden Lösung befreit und im Hochvakuum getrocknet.

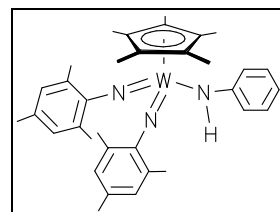
Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{NHPh}]$ kann ebenfalls durch die Umsetzung von **1** mit AsPh_4N_3 unter analogen Reaktionsbedingungen und identischer Aufarbeitung erhalten werden.

Ausbeute: 67 mg (55% d.Th.)

ziegelrotes
Pulver

Schmelzpunkt: 236°C (Zers.)

$\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{W}$ (677.58)



$^1\text{H-NMR}$ (300.14 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.76$ (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 2.20 (s, 6H, Mes-($\underline{\text{CH}}_3$)_p), 2.32 (s, 12H, Mes-($\underline{\text{CH}}_3$)_o), 4.85 (s, br, 1H, NHPh), $6.57\text{--}6.64$ (m, 2H, Ph-($\underline{\text{H}}$)_m), 6.75 (s, 4H, Mes-($\underline{\text{H}}$)_m), 7.00 (m, 1H, Ph-($\underline{\text{H}}$)_p), $7.03\text{--}7.05$ (m, 2H, Ph-($\underline{\text{H}}$)_o) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 10.61$ (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 18.89 (s, Mes-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)_o), 20.82 (s, Mes-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)_p), 115.35 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 117.62 (s, Ph- $\underline{\text{C}}$ (3, 5)), 119.59 (s, Ph- $\underline{\text{C}}$ (2, 6)), 128.08 (s, Ph- $\underline{\text{C}}$ (4)), 128.81 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (3, 5)), 130.80 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (4)), 130.97 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (2, 6)), 152.38 (s, Ph- $\underline{\text{C}}$ (1)), 156.08 (s, Mes- $\underline{\text{C}}$ (1)) ppm.

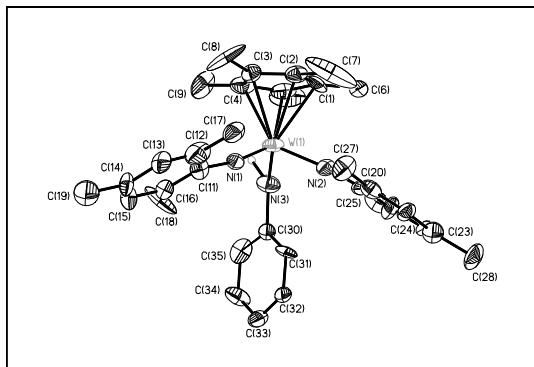
IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 3676$ w $\nu(\text{N-H})$, 1593 br, m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1346 m, 1323 vs, 1289 s, 1275 s und 1261 m $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1176 w, 1163 w, 1095 m, br, 1026 m, br, 995 w, 978 m, 856 m, 804 m, br, 746 m, 729 m, 689 w, 662 vw, 608 vw cm^{-1} .

CHN: ber.: C 60.27 H 6.40 N 6.20
 gef.: C 57.97 H 6.51 N 6.03

EI-MS (70eV):

$m/z = 677$ (M^+ , 56.07%), 584 ($M^+ - \text{NHPh} - \text{H}^+ = [(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2]$, 100%), 569 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2] - \text{CH}_3$, 13.60%), 448 ($[(\text{W}(\text{NMes})_2)]$, 5.34%).



Zu den o.g. spektroskopischen und elementaranalytischen Daten zur Bestimmung der Verbindung wurde des weiteren eine Kristallstrukturanalyse angefertigt. Einkristalle von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{NHPh}]$ wurden auf einem Enraf Nonius CAD4-Vierkreis-diffraktometer mit MoK_α -Strahlung bei -80°C

vermessen. Der Einkristall war ein orangefarbenes Stäbchen mit den Abmessungen $(0.30 \cdot 0.20 \cdot 0.10) \text{ mm}^3$. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit der Einheitszelle $a = 21.754(7)\text{\AA}$, $b = 12.206(2)\text{\AA}$, $c = 15.643(3)\text{\AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 133.06(2)^\circ$ in der Raumgruppe Cc (Nr.: 9) mit dem Zellvolumen $V = 3034.9(12)\text{\AA}^3$. Es befinden sich 2 Moleküle in der Elementarzelle. Die Zelle wurde mit 15 Reflexen im Bereich von 6.5 bis $11.3^\circ 2\theta$ bestimmt. Die Verwendung von Reflexen höherer Beugungswinkel führte zu keiner genaueren Bestimmung der Zellkonstanten. Es wurden im Bereich von 2.56 bis $24.97^\circ 2\theta$ 5546 Reflexe gemessen, deren Anzahl sich durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe auf 2773 reduziert. 2244 Reflexe wurden entsprechend dem $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 3.832 mm^{-1} . Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Strukturlösung wurde mit Hilfe der Direkten Methoden durchgeführt. Unter Verwendung der vollen Matrix an F^2 wurden die Struktur mit den Werten $R = 0.0392$, $wR_2 = 0.0941$ verfeinert und mit einer Restelektronendichte von maximal 0.579 und minimal -0.956 e/\AA^3 abgeschlossen. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Das H-Atom an der Amidofunktion wurde isotrop verfeinert. Es befindet sich kein Solvensmolekül in der Elementarzelle.

5.28 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Me}]$ 28

Nach dem Suspendieren von 100 mg (0.120 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in 15 ml Benzol werden 20 mg (0.126 mmol, 8.77 μl) MeI mit einer Eppendorff-Pipette hinzugegeben. Die orangefarbene Lösung wird bei RT 2h gerührt. Nach Filtration über eine Schicht ausgeheizten Celites wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert. Nach Zugabe von 10 ml Hexan fällt ein orangefarbener Niederschlag aus. Nach Filtration wird der Feststoff nochmals mit 5 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung kristallisiert bei -30°C aus einem 3:1-Toluol/Hexan-Gemisch. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristallnadeln im Hochvakuum getrocknet.

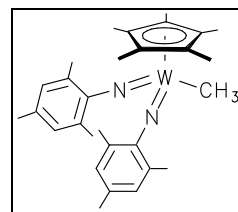
Verbindung 28 kann auch ohne Nebenproduktbildung durch die Umsetzung von 1 mit $\text{TosN}(\text{CH}_3)\text{NO}$ sowie durch die Reaktion mit AlMe_3 erhalten werden.

Ausbeute: 131 mg (55% d.Th.)

orangefarbener
Feststoff

Schmelzpunkt: 152°C (Zers.)

$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{W}$ (600.51)



$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.30$ (s, 3H, W-CH_3), 1.73 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.21 (s, 6H, $\text{Mes-(CH}_3)_p$), 2.36 (s, 12H, $\text{Mes-(CH}_3)_o$), 6.80 (s, 4H, Mes-(H)_m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 10.65$ (s, W-CH_3), 11.21 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 19.34 (s, $\text{Mes-(CH}_3)_o$), 20.91 (s, $\text{Mes-(CH}_3)_p$), 113.59 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 126.53 (s, Mes-C(3, 5)), 129.81 (s, Mes-C(2, 6)), 130.19 (s, Mes-C(4)), 153.75 (s, Mes-C(1)) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 1617$ vw $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1377 m, 1347 s, 1320 vs, 1287 vs $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1163 m, 1098 w, 1028 m, 1009 m, 978 m, 855 vs, 803 m, br cm^{-1} .

CHN: ber.: C 58.00 H 6.17 N 4.67

gef.: C 58.41 H 6.59 N 4.21

EI-MS (70eV):

$m/z = 601$ (M^+ , 100%), 586 (M^+-CH_3 , 41.04%).

5.29 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Me}]$ 29

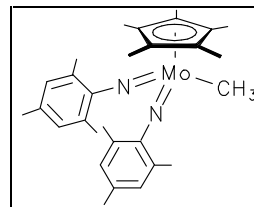
Zu 150 mg (0.226 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py})_2]$, suspendiert in 10 ml Benzol, werden langsam 32 mg (0.226 mmol, 14.04 μl) MeI bei RT mit einer Eppendorff-Pipette hinzugegeben. Es tritt ein sofortiger Farbumschlag von Grün nach Dunkelrot ein. Nach ½-stündigem Rühren wird die Reaktionslösung zur Trockne gebracht und der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen. Nach Filtration über eine Schicht ausgeheiztem Celite wird das Filtrat vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelrote Feststoff wird in 3 ml eiskaltem Pentan digeriert, die überstehende Pentanlösung abgenommen und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 62 mg (60% d.Th.)

dunkelrotes
Pulver

Schmelzpunkt: 87°C (Zers.)

C₂₉H₄₀N₂Mo (512.59)



¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆):

δ = 1.23 (s, 3H, Mo-CH₃), 1.70 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.16 (s, 6H, Mes-(CH₃)_p), 2.33 (s, 12H, Mes-(CH₃)_o), 6.72 (s, 4H, Mes-(H)_m) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆):

δ = 10.78 (s, C₅(CH₃)₅), 15.49 (s, Mo-CH₃), 19.76 (s, Mes-(CH₃)_o), 20.92 (s, Mes-(CH₃)_p), 114.41 (s, C₅(CH₃)₅), 128.59 (s, Mes-C(3, 5)), 128.64 (s, Mes-C(2, 6)), 130.84 (s, Mes-C(4)), 153.96 (s, Mes-C(1)) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1731 vw, 1604 w v (C=C), 1322 s, 1304 vs, 1277 vs v (Mo=N-C), 1163 s, 1025 m, 1009 m, 970 s, 928 m, 879 w, 852 s, 725 m, 588 m, 572 w, 499 vw cm⁻¹.

CHN: ber.: C 67.95 H 7.87 N 5.47

gef.: C 67.71 H 7.61 N 5.24

EI-MS (70eV):

m/z = 512 (M⁺, 1%), 135 (C₁₀H₁₅⁺ und C₉H₁₃N⁺, 100%), 134 (C₁₀H₁₄⁺ und C₉H₁₂N⁺, 44%), 120 (C₉H₁₂⁺, 35%), 119 (C₉H₁₁⁺, 70%).

5.30 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{C}_6\text{F}_5]$ **30**

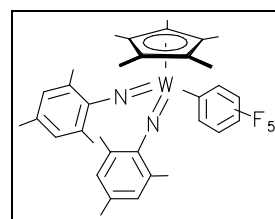
Zu einer Suspension von 100 mg (0.120 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in 15 ml Toluol werden bei -78°C 23 mg (0.126 mmol, 14.27 μl) C_6F_6 mit einer Eppendorff-Pipette hinzugegeben. Die Suspension wird 20h bei RT gerührt, während eine Farbänderung von Grün nach Rot zu beobachten ist. Die Lösung wird von unlöslichen Bestandteilen durch Filtration über Celite befreit und zur Trockne eingedunstet. Nach Zugabe von 10 ml Hexan wird die Lösung bei -30°C zur Kristallisation gebracht. Es fällt das Produkt in Form roter Kristallnadeln an. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Verbindung im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 65 mg (70% d.Th.)

rotes Pulver

Schmelzpunkt: 245°C (Zers.)

$\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{F}_5\text{N}_2\text{W}$ (752.53)



$^1\text{H-NMR}$ (300.14 MHz, C_6D_6):

δ = 1.81 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.10 (s, 6H, Mes- $(\text{CH}_3)_p$), 2.28 (s, 12H, Mes- $(\text{CH}_3)_o$), 6.72 (s, 4H, Mes- $(\text{H})_m$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

δ = 11.33 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 19.64 (s, Mes- $(\text{CH}_3)_o$), 20.79 (s, Mes- $(\text{CH}_3)_p$), 117.07 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 129.25 (s, Mes- $\text{C}(3, 5)$), 132.01 (s, Mes- $\text{C}(2, 6)$), 133.53 (s, Mes- $\text{C}(4)$), 153.45 (s, Mes- $\text{C}(1)$) ppm.

Quartäre C-Atome des C_6F_5 -Liganden konnten nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, C_6D_6):

δ = 153.16 (s, W- C_6F_5) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1642 w, 1610 w und 1531 s $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1354 w, 1325 s, 1306 s und 1279 vs $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1167 w, 1074 s, 1026 w, br, 978 m, 963 vs, 938 w, 893 m, 858 w, br, 804 m, 777 m, 683 w cm^{-1} .

| | | | |
|-------------------|---------|--------|--------|
| CHN: ber.: | C 54.27 | H 4.96 | N 3.72 |
| gef.: | C 53.88 | H 4.53 | N 3.33 |

EI-MS (70eV):

$m/z = 752$ (M^+ , 100%), 618 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{F}]$, 10.55%), 586 (M^+ , $-\text{C}_6\text{F}_5$, 4.47%).

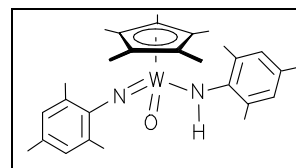
5.31 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})(\text{O})\text{NHMes}]$ **31**

Nachdem 100 mg (0.120 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2\text{Li}(\text{py}')_2]$ in 15 ml Toluol suspendiert sind, wird N_2O eingeleitet. Dabei verfärbt sich die grüne Lösung nach Orange. Nach weiterem 3-stündigem Rühren wird die Reaktionsmischung über eine Schicht ausgeheizten Celites abfiltriert. Das Filtrat wird vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende, orangegelbe Feststoff wird mit 10 ml Hexan versetzt. Dabei fällt das Produkt bei RT und quantitativ bei 0°C in pulvriger Form aus. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der gelbe Niederschlag im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 mg (60% d.Th.) gelbes Pulver

Schmelzpunkt: 199°C (Zers.)

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{OW}$ (602.52)



$^1\text{H-NMR}$ (300.14 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.82$ (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 2.13 (s, 3H, $\text{NHMes}-(\underline{\text{CH}}_3)_p$), 2.16 (s, 3H, $\text{Mes}-(\underline{\text{CH}}_3)_p$), 2.42 (s, 6H, $\text{NHMes}-(\underline{\text{CH}}_3)_o$), 2.53 (s, 6H, $\text{Mes}-(\underline{\text{CH}}_3)_o$), 4.54 (s, 1H, NHMes), 6.67 (s, 2H, $\text{NHMes}-(\underline{\text{H}})_m$), 6.73 (s, 2H, $\text{Mes}-(\underline{\text{H}})_m$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 10.68$ (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 17.55 (s, $\text{NHMes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$), 18.11 (s, $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$), 20.38 (s, $\text{NHMes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$), 20.84 (s, $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$), 116.03 (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 129.23 (s, $\text{NHMes}-\underline{\text{C}}(3, 5)$), 129.44 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(3, 5)$), 130.08 (s, $\text{NHMes}-\underline{\text{C}}(2, 6)$), 130.83 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(2, 6)$), 134.57 (s, $\text{NHMes}-\underline{\text{C}}(4)$), 135.72 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(4)$), 149.51 (s, $\text{NHMes}-\underline{\text{C}}(1)$), 150.25 (s, $\text{Mes}-\underline{\text{C}}(1)$) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 3354$ m, sh $\nu(\text{N-H})$, 1603 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1337 vs, 1300 m, 1292 m, 1262 s, 1235 s, 1221 s $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1157 m, 1096 m, br, 1026 s, br, 990 s, 866 vs, sh, 856 vs, 816 m, 669 vw, 638 vw, 623 vw, 602 vw, 571 vw cm^{-1} .

CHN: ber.: C 55.82 H 6.36 N 4.65
 gef.: C 55.17 H 6.08 N 5.01

EI-MS (70eV):

m/z = 602 (M^+ , 4.93%), 584 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})_2]$, 2.84%), 467 ($M^+ \text{-NH}_2\text{Mes}$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NMes})(\text{O})]$, 9.45%), 135 ($\text{NH}_2\text{Mes} + \text{H}^+$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{15} + \text{H}^+$, 100%).

5.32 VERSUCH ZUR DARSTELLUNG VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\text{H}]$

Es werden 300 mg (0.690 mmol) $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\text{Cl}]$ in 20 ml THF gelöst und auf -80°C abgekühlt. Danach werden langsam 0.758 ml (0.758 mmol) einer 1M- $[\text{LiBEt}_3\text{H}]$ -Lösung hinzuge tropft. Die sich sofort nach Dunkelgrün färbende Lösung wird unter langsamen Erwärmen auf RT gebracht und weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der Rückstand mit 30 ml Toluol extrahiert. Erneut wird bis zur Trockne eingeeengt und der braune Rückstand ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen.

^1H -NMR (200.13 MHz, C_6D_6):

$[\text{Re}(\text{NtBu})_3\text{H}]$: $\delta = 0.99$ (s, 27H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), Proton $\text{Re-}\underline{\text{H}}$ nicht beobachtet.

$\{[\text{Re}(\text{NtBu})_2(\mu\text{-NtBu})]_2\}$: $\delta = 1.28$ (s, 36H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.86 (s, 27H, $\mu\text{-NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$) ppm.

Beide Verbindungen liegen im Verhältnis 1:1 vor. Durch Kristallisation und Sublimation konnte nur $\{[\text{Re}(\text{NtBu})_2(\mu\text{-NtBu})]_2\}$ erhalten werden.

5.33 DARSTELLUNG VON $\{[\text{Re}(\text{NtBu})_2(\mu\text{-NtBu})]_2\}$

Ein Gemenge aus 300 mg (0.690 mmol) $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\text{Cl}]$ und 98 mg (0.725 mmol) C_8K wird bei -80°C mit 20 ml THF versetzt. Nach dem Erwärmen auf RT wird die gelbe Lösung mit Ultraschall behandelt. Die nunmehr graphitschwarze Reaktionsmischung wird 24h gerührt, im Anschluß daran das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand in insgesamt 30 ml Toluol extrahiert. Erneut wird vollständig eingedampft. Zum einen kann das Produkt in 70%-iger Ausbeute aus dem braunen Rückstand bei 80°C (Kühlfingertemperatur -20°C) sublimiert werden. Zum anderen kann $\{[\text{Re}(\text{NtBu})_2(\mu\text{-NtBu})]_2\}$ in gleich hohen Ausbeuten

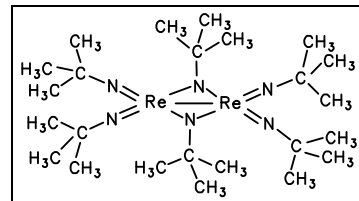
aus einer gesättigten Lösung des Zweikernkomplexes in Hexan als ein hellgelbes Pulver kristallisiert werden.

Ausbeute: 380 mg (70% d.Th.)

gelbes Pulver /
gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 160°C

C₂₄H₅₄N₆Re₂ (799.13)



¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆):

δ = 1.28 (s, 36H, NC(CH₃)₃), 1.86 (s, 18H, μ-NC(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆):

δ = 32.10 (s, NC(CH₃)₃), 34.67 (s, μ-NC(CH₃)₃), 62.75 (s, NC(CH₃)₃), 67.20 (s, N(C(CH₃)₃) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1380 m, 1356 vs, 1277 vs, 1241 vs $\nu(\text{Re}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3)$, 1213 vs, 1198 vs $\nu(\text{Re}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3)$, 1096 vw, br, 1045 m, 1022 w, 911 w, 852 w,, 804 m, 718w, 675 vw, 559 vw cm⁻¹.

CHN: ber.: C 36.07 H 6.81 N 10.52

gef.: C 35.87 H 6.41 N 10.28

EI-MS (70eV):

m/z = 798 (M⁺, 33.02%), 783 (M⁺ - CH₃, 1.8%).

5.34 VERSUCH ZUR DARSTELLUNG VON [Re(NMes)₃H] - DARSTELLUNG VON [{Re(NMes)₂(μ-NMes)}₂] **32**

Es werden 250 mg (0.402 mmol) [Re(NMes)₃Cl] in 20 ml THF gelöst und auf -80°C abgekühlt. Innerhalb von 10 min werden 0.44 ml (0.443 mmol) einer 1.0 molaren [LiBEt₃H]-Lösung hinzuge tropft. Danach wird die Lösung langsam auf RT erwärmt. Dabei verfärbt sich die bordauxrote Lösung nach Rot und ein orangefarbener Niederschlag fällt aus. Der Feststoff wird nach 1-stündiger Reaktion abfiltriert und das Filtrat vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der Frittenrückstand wird mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der rote Filtratrückstand wird mit insgesamt 20 ml Toluol über eine Schicht ausgeheizten Celites extrahiert. Erneut wird bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit THF zur

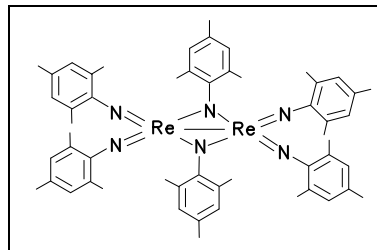
Kristallisation gebracht. Die Kristalle werden von der überstehenden Lösung separiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 375 mg (80% d.Th.)

orangefarbenes
Pulver /
rote Kristalle

Schmelzpunkt: 245°C

C₅₄H₆₆N₆Re₂ (1171.6)



¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆, 298K):

δ = 2.01 (s, 12H, NMe₃-(CH₃)_p), 2.24 - 2.36 (s, br, 42H, μ-NMe₃-(CH₃)_p, NMe₃-(CH₃)_o) sowie μ-NMe₃-(CH₃)_o), 6.63 (s, 8H, NMe₃-(H)_m), 6.92 (s, 4H, μ-NMe₃-(H)_m) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₇D₈, 373K):

δ = 1.99 (s, 12H, NMe₃-(CH₃)_p), 2.10 (s, 12H, μ-NMe₃-(CH₃)_o), 2.13 (s, 24H, NMe₃-(CH₃)_o), 2.19 (s, 6H, μ-NMe₃-(CH₃)_p), 6.57 (s, 8H, NMe₃-(H)_m), 6.83 (s, 4H, μ-NMe₃-(H)_m) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃, 298K):

δ = 1.93 (s, 12H, NMe₃-(CH₃)_p), 1.99 (s, 24H, NMe₃-(CH₃)_o), 2.19 (s, 12H, μ-NMe₃-(CH₃)_o), 2.33 (s, 6H, μ-NMe₃-(CH₃)_p), 6.70 (s, 8H, NMe₃-(H)_m), 6.88 (s, 4H, μ-NMe₃-(H)_m) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 18.78 (s, NMe₃-(CH₃)_o), 19.29 (s, NMe₃-(CH₃)_p), 20.96 (s, μ-NMe₃-(CH₃)_o), 22.65 (s, μ-NMe₃-(CH₃)_p), 127.94 (s, NMe₃-C(3,5)), 129.26 (s, NMe₃-C(2,6)), 132.17 (s, μ-NMe₃-C(3,5)), 133.45 (s, μ-NMe₃-C(2,6)), 133.89 (s, μ-NMe₃-C(4)), 135.39 (s, NMe₃-C(4)), 153.09 (s, NMe₃-C(1)), 157.26 (s, μ-NMe₃-C(1)) ppm.

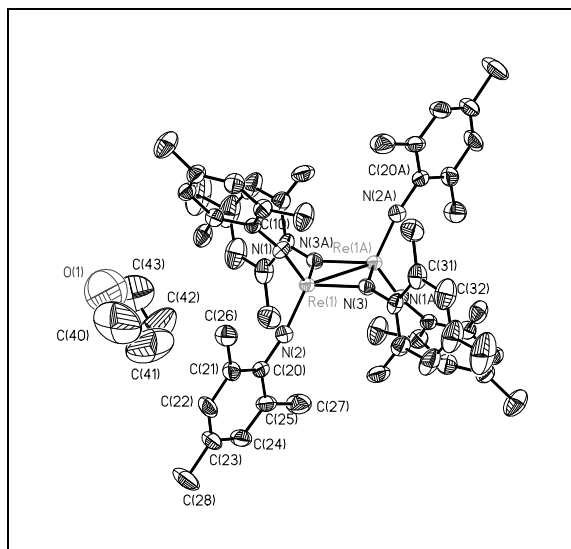
IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 1606 m ν(C=C), 1377 m, 1341 vs, 1320 vs, 1290 s ν(Re=NMe₃), 1227 m ν(Re=μ-NMe₃), 1163 w, 1096 vw, br, 1028 w, 1015 w, 991 m, 885 s, 803 w, br, 726 m, 602 w cm⁻¹.

| | | |
|---------------------------|--------|--------|
| CHN: ber.: C 55.36 | H 5.68 | N 7.17 |
| gef.: C 53.75 | H 5.58 | N 6.65 |

EI-MS (70eV):

$m/z = 1171$ (M^+ , 36.10%), 1039 ($M^+ - \text{NMes}$, 30.54%), 917 ($M^+ - \text{NMes} - \text{Mes}$, 7.03%), 135 (H_2NMes), 2.85%).



Für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten aus THF bei RT erhalten werden. Im Kristall ist Lösungsmittel eingeschlossen. Die Kristalle wurden auf einem Enraf Nonius CAD4 mit MoK_α -Strahlung vermessen. Der Einkristall war ein durchscheinend rotes, halbkreisförmiges Plättchen mit den Abmessungen $(0.30 \cdot 0.20 \cdot 0.10) \text{ mm}^3$. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit der Einheitszelle $a = 14.655(1) \text{ \AA}$, $b = 9.776(1) \text{ \AA}$, $c = 21.097(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$,

$\beta = 105.978(7)^\circ$ in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. = 11) mit dem Zellvolumen von $V = 2905.7(4) \text{ \AA}^3$. Es befinden sich 4 Moleküle in der Elementarzelle. Die Zelle wurde mit 25 Reflexen im Bereich von 2.2° bis $26.5^\circ 2\theta$ bestimmt. Es wurden im Bereich von 2.31 bis $29.41^\circ 2\theta$ bei -60°C 8044 Reflexe gemessen, davon sind 7849 symmetrieunabhängig und verwendet, 6011 beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 4.209 mm^{-1} . Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung wurde unter Verwendung der vollen Matrix an F^2 mit $R = 0.0454$ und $wR_2 = 0.1267$ verfeinert. Die Strukturbestimmung wurde mit einer Restelektronendichte von maximal 2.291 und minimal -2.921 e/\AA^3 abgeschlossen. Die hohe Restelektronendichte befindet sich am Rheniumzentrum. Es wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet, da sie zu keiner R-Wert-Verbesserung der Strukturverfeinerung führte. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In jeder asymmetrischen Einheit befinden sich ein Molekül der Komplexverbindung und ein THF-Molekül. Die C-Atome und das Sauerstoffatom des Solvensmoleküls wurden anisotrop behandelt und die H-Atome auf berechneten Lagen verfeinert.

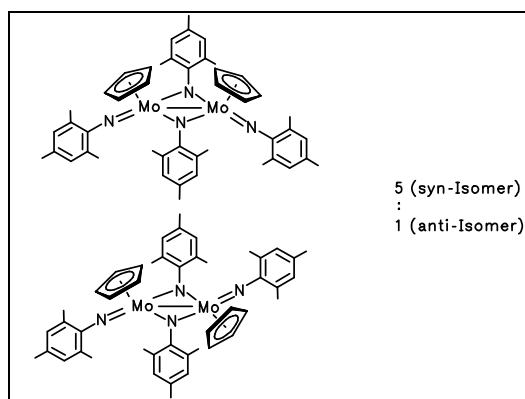
5.35 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})]_2$ **33**

Ein Gemenge aus 250 mg (0.540 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}]$ und 80 mg (0.594 mmol) C_8K wird auf -80°C abgekühlt und mit 20 ml THF versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf RT wird die rote Lösung 22h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt, der Rückstand in insgesamt 40 ml Toluol aufgenommen und über eine Schicht ausgeheizten Celites abfiltriert. Das Lösungsmittel wird erneut abdestilliert und der zurückbleibende Feststoff in 10 ml Hexan aufgenommen. Bei -30°C wird das Produkt ausgefällt, die überstehende Lösung abgenommen und der Niederschlag im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 200 mg (47% d.Th.)

Schmelzpunkt: 198°C

$\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{Mo}_2\text{N}_4$ (854.84)



orangefarbenes Pulver /
rote Kristalle (syn-Isomer), gelbes Pulver (anti-Isomer)

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6): *syn*-Isomer/Hauptisomer

$\delta = 2.05$ (s, br, 6H, $\text{NMes-(CH}_3)_p$), 2.07 (s, br, 12 H, $\text{NMes-(CH}_3)_o$), 2.13 (s, br, 6H, $\mu\text{-NMes-(CH}_3)_p$), 2.19 (s, br, 12H, $\mu\text{-NMes-(CH}_3)_o$), 5.67 (s, 10H, C_5H_5), 6.63 (s, 4H, NMes-(H)_m), 6.92 und 7.07 (s, je 2H, $\mu\text{-NMes-(H)}_m$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6): *anti*-Isomer/Nebenisomer

$\delta = 2.31$ (s, br, 6H, $\text{NMes-(CH}_3)_p$), 2.32 (s, br, je 12 H, $\text{NMes-(CH}_3)_o$ und $\mu\text{-NMes-(CH}_3)_o$), 2.34 (s, br, 6H, $\mu\text{-NMes-(CH}_3)_p$), 5.61 (s, 10H, C_5H_5), 6.73 (s, 4H, NMes-(H)_m), 6.77 und 6.97 (s, je 2H, $\mu\text{-NMes-(H)}_m$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): *syn*-Isomer/Hauptisomer

$\delta = 20.08$ (s, $\text{NMes-(CH}_3)_o$), 20.76 (s, $\text{NMes-(CH}_3)_p$), 20.96 (s, $\mu\text{-NMes-(CH}_3)_p$), 21.86 (s, $\mu\text{-NMes-(CH}_3)_o$), 105.50 (s, C_5H_5), 128.95 (s, NMes-C(2,6)), 129.24 (s, $\mu\text{-NMes-C(2,6)}$), 130.03 (s, NMes-C(3,5)), 130.20 (s, $\mu\text{-NMes-C(3,5)}$), 131.95 (s, NMes-C(4)), 132.92 (s, $\mu\text{-NMes-C(4)}$), 150.43 (s, NMes-C(1)), 165.56 (s, $\mu\text{-NMes-C(1)}$) ppm.

^{13}C -NMR-Signale des *anti*-Isomers (Nebenisomer) konnten wegen der zu geringen Intensität nicht zugeordnet werden.

IR (Nujol):

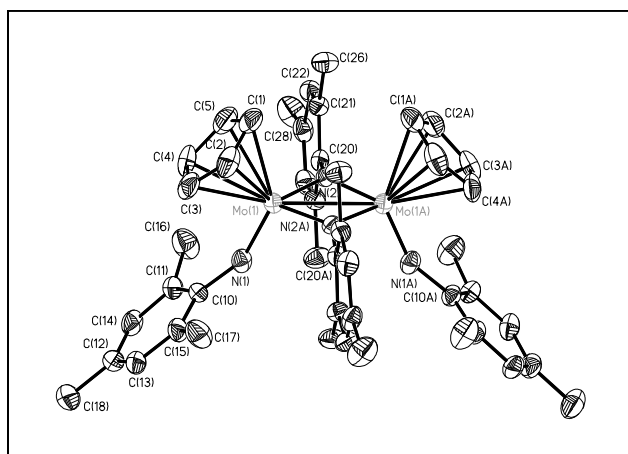
$\tilde{\nu}$ = 1636 w $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1375 s, 1341 vs, 1294 m, 1249 vs $\nu(\text{Mo}=\text{NMes})$, 1231 m, 1224 w $\nu(\text{Mo}=\text{NMes})$, 1163 m, 1092 vw, br, 1020 s, 1015 w, 959 m, 913 s, 878vs, 847 vsm 816 vsm 796 vs, 670 m, 622 w, 586 w cm^{-1} .

CHN: ber.: C 64.16 H 5.94 N 6.25

gef.: C 64.63 H 6.37 N 6.55

EI-MS (70eV):

m/z = 855 (M^+ , 100%), 789 ($\text{M}^+ - \text{Cp}$, 43.32%), 721 ($\text{M}^+ - \text{NMes}$, 59%), 427 ($[\text{CpMo}(\text{NMes})_2]$, 74.10%).



Für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten aus Hexan bei -30°C erhalten werden. Im Kristall ist kein Lösungsmittel eingeschlossen. Die Kristalle wurden auf einem Siemens P4-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen. Der Einkristall war ein durchscheinend rotes, halbkreisförmiges Plättchen mit den Abmessungen $(0.30 \cdot$

$0.20 \cdot 0.10)$ mm^3 . Die Verbindung kristallisiert monoklin mit der Einheitszelle $a = 22.716(7)\text{\AA}$, $b = 8.650(4)\text{\AA}$, $c = 21.099(3)\text{\AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 105.04(4)^\circ$ und in der Raumgruppe C2/c (Nr. = 5) mit dem Zellvolumen $4004(2)\text{\AA}^3$. Es befinden sich 4 Moleküle in der Elementarzelle. Die Zelle wurde mit 25 Reflexen im Bereich von 10.5° bis 18.5° bestimmt. Es wurden im Bereich von 1.86 bis 25.0° bei -50°C 4931 Reflexe gemessen, davon sind 2689 symmetrieunabhängig und verwendet, 2100 beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 0.663 mm^{-1} . Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst und unter Verwendung der vollen Matrix an F^2 mit $R = 0.0296$ und $wR_2 = 0.1039$ verfeinert. Die Strukturbestimmung wurde mit einer Restelektronendichte von maximal 0.330 und minimal -0.380 e/\AA^3 abgeschlossen. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der Elementarzelle befindet sich kein Solvensmolekül.

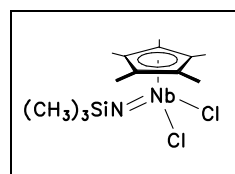
5.36 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ **34**

Es werden 250 mg (0.676 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4]$ und 124 mg (0.744 mmol) $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in 30 ml Toluol bei RT miteinander zur Reaktion gebracht. Die rote Lösung wird bei ca. 40°C mit US behandelt. Nach 20h wird die das Reaktionsgemisch von unlöslichen Bestandteilen durch Filtration über ausgeheiztem Celite befreit. Das erhaltene Extrakt wird zur Trockne eingeeengt und mit 20 ml Hexan versetzt. Die Hexanlösung wird abgenommen und zu einer gesättigten Lösung eingeeengt. Bei -30°C fällt ein gelber Niederschlag aus, der von der überstehenden Lösung abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 85 mg (30% d.Th.) gelbes Pulver

Schmelzpunkt: 165 °C

C₁₃H₂₄Cl₂NNbSi (386.24)



¹H-NMR (300.14 MHz, C₆D₆):

δ = 0.14 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 1.85 (s, 15H, C₅(CH₃)₅) ppm.

¹³C-NMR (75.47 MHz, C₆D₆):

δ = 1.85 (s, NSi(CH₃)₃), 12.67 (s, C₅(CH₃)₅), 120.56 (s, C₅(CH₃)₅) ppm.

²⁹Si-NMR (77.8 MHz, C₆D₆):

Das hohe Quadrupolmoment des Niob-Kerns (Kernspin 9/2) verhindert die Beobachtung der magnetischen Resonanz des Silicium-Kerns.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 3148 m, br, 1618 w $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1306 w, 1262 vs, 1093 vs, br, 1020 vs, 974 w, 918 w, 876 w, 845 m, 801 s, 723 m, 588 w cm^{-1} .

CHN: ber.: C 40.42 H 6.26 N 3.63

gef.: C 40.97 H 5.47 N 4.41

EI-MS (70eV):

m/z = 355 ($\text{M}^+ - 2(\text{CH}_3)$, 1.61%), 314 ($\text{M}^+ - \{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}\}$, 42.96%), 278.0 ($[\text{Cp}^*\text{NbNCl}]$, 100%), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}$, 74.03%).

APCI (CH₃CN):

pos.: m/z = 387 (M⁺, 8%), 315 (M⁺-2Cl, 100%), 73 ([Si(CH₃)₃], 92%).

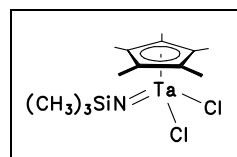
5.37 DARSTELLUNG VON [(η⁵-C₅Me₅)Ta(NSiMe₃)Cl₂] **35**

Es werden 250 mg (0.546 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)TaCl₄] und 101 mg (0.600 mmol) Li[N(SiMe₃)₂] in 30 ml Toluol bei RT miteinander zur Reaktion gebracht. Es tritt sofort eine Farbänderung von Gelb nach Grün ein. Die Reaktionsmischung wird bei ca. 40°C mit US behandelt. Nach 12h wird die gelbe Lösung über eine Schicht ausgeheiztes Celite abfiltriert. Das erhaltene Extrakt wird zur Trockne eingengt und mit 20 ml Hexan versetzt. Die Hexanlösung wird abgenommen und zu einer gesättigten Lösung eingengt. Bei -30°C fällt ein gelber Niederschlag aus, der von der überstehenden Lösung abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 100 mg (40% d.Th.) gelbes Pulver

Schmelzpunkt: 202°C

C₁₃H₂₄Cl₂NSiT_a (474.28)



¹H-NMR (300.14 MHz, C₆D₆):

δ = 0.18 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 1.93 (s, 15H, C₅(CH₃)₅) ppm.

¹³C-NMR (75.47 MHz, C₆D₆):

δ = 2.35 (s, NSi(CH₃)₃), 11.73 (s, C₅(CH₃)₅), 121.89 (s, C₅(CH₃)₅) ppm.

²⁹Si-NMR (77.8 MHz, C₆D₆):

δ = -2.37 (s, NSi(CH₃)₃) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 3110 m, br, 3050 m, br, 1617 w v(C=C), 1262 vs, 1080 vs, br, 1022 vs, br, 862 s, 799 vs, br, 702 s, 687 s, 662 s, 631 m, 588 w cm⁻¹.

CHN: ber.: C 32.92 H 5.10 N 2.95

gef.: C 34.93 H 5.58 N 2.94

EI-MS (70eV):

m/z = 439 (M⁺-Cl, 2.09%), 422 ([Cp*Ta(NSiMe₂)Cl], 3.49%), 345 ([Cp*Ta(CH₃)₃], 70.20%), 330 ([Cp*Ta(CH₃)₂], 100%), 315 ([Cp*Ta(CH₃)], 19.98%).

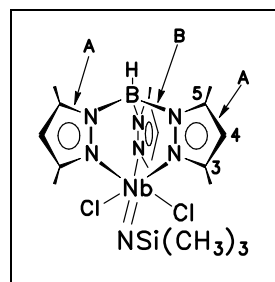
5.38 DARSTELLUNG VON $[\text{Tp}^*\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]$ **36**

Es werden 300 mg (0.675 mmol) $[\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ und 231 mg (0.689 mmol) KTp^* in 30 ml THF bei -78°C zur Reaktion gebracht. Nach 20h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand mit 30 ml Toluol extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bis zur Trockne kann die Verbindung aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei -30°C in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 315 mg (85% d.Th.) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 296°C

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{NbSi}$ (548.21)



Pyrazolyl-Ligand besitzt C_s -Symmetrie; $\text{pz}_\text{A}:\text{pz}_\text{B} = 2:1$

$^1\text{H-NMR}$ (300.14 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.40$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.87 (s, 6H, $\text{pz}_\text{A}\text{-C}(5)\text{-(}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$), 2.09 (s, 3H, $\text{pz}_\text{B}\text{-C}(5)\text{-(}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$), 2.64 (s, 6H, $\text{pz}_\text{A}\text{-C}(3)\text{-(}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$), 2.87 (s, 3H, $\text{pz}_\text{B}\text{-C}(3)\text{-(}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$), 5.31 (s, 2H, $\text{pz}_\text{A}\text{-C}(4)\text{-(}\underline{\text{H}}\text{)}$), 5.54 (s, 1H, $\text{pz}_\text{B}\text{-C}(4)\text{-(}\underline{\text{H}}\text{)}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.36$ (s, $\text{NSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 12.23 (s, $\text{pz}_\text{B}\text{-C}(5)\text{-(}\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{)}$), 12.47 (s, $\text{pz}_\text{A}\text{-C}(5)\text{-(}\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{)}$), 15.04 (s, $\text{pz}_\text{B}\text{-C}(3)\text{-(}\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{)}$), 16.58 (s, $\text{pz}_\text{A}\text{-C}(3)\text{-(}\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{)}$), 107.09 (s, $\text{pz}_\text{A}\text{-}\underline{\text{C}}(4)$), 107.58 (s, $\text{pz}_\text{B}\text{-}\underline{\text{C}}(4)$), 142.86 (s, $\text{pz}_\text{A}\text{-}\underline{\text{C}}(3)$), 145.79 (s, $\text{pz}_\text{B}\text{-}\underline{\text{C}}(3)$), 152.73 (s, $\text{pz}_\text{A}\text{-}\underline{\text{C}}(5)$), 153.75 (s, $\text{pz}_\text{B}\text{-}\underline{\text{C}}(5)$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (77.8 MHz, C_6D_6):

Das hohe Quadrupolmoment des Niob-Kerns (Kernspin 9/2) verhindert die Beobachtung der magnetischen Resonanz des Silicium-Kerns.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 3339$ m $\nu(\text{C-H}_{\text{pz}})$, 3288 m, br, 3130 m, 2733 w, 2542 vs $\nu(\text{B-H})$, 2362 w, 2212 w, 1572 s, 1541 vs $\nu(\text{C-N}_{\text{pz}})$, 1524 m, 1381 vs, 1366 vs, 1252 vs, 1202 vs, 1090 vs, br, 1043 vs, 982 s, 941 s, 841 vs, br, 799 vs, br, 777 s, 694 s, 662 s, 596 vw, 522 m, 478 s cm^{-1} .

| | | |
|---------------------------|--------|---------|
| CHN: ber.: C 39.44 | H 5.70 | N 17.89 |
| gef.: C 39.27 | H 5.80 | N 17.47 |

EI-MS (70eV):

$m/z = 547$ (M^+ , 18.76%), 532 ($M^+ - CH_3$, 13.07%), 511 ($M^+ - Cl$, 100%), 452 ($M^+ - C_5H_6N_2$, 61.30%).

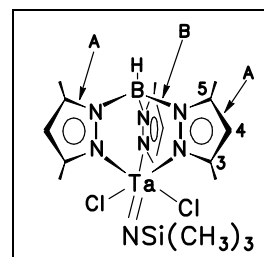
5.39 DARSTELLUNG VON $[Tp^*Ta(NSiMe_3)Cl_2]$ **37**

Es werden 300 mg (0.563 mmol) $[Ta(NSiMe_3)Cl_3(py)_2]$ und 193 mg (0.574 mmol) KTp^* in 30 ml THF bei $-78^\circ C$ zur Reaktion gebracht. Während sich die Lösung auf RT erwärmt, tritt eine Verfärbung von Hellgelb nach Farblos ein. Nach 20 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand mit 30 ml Toluol extrahiert. Das farblose Toluolfiltrat wird erneut zur Trockne eingeeengt. Aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei $-30^\circ C$ kann die Verbindung in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 250 mg (70% d.Th.) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: $310^\circ C$

$C_{18}H_{31}Cl_2N_7SiTa$ (636.25)



Pyrazolyl-Ligand besitzt C_s -Symmetrie; $pz_A:pz_B = 2:1$

1H -NMR (300.14 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.44$ (s, 9H, $NSi(\underline{CH}_3)_3$), 1.83 (s, 6H, $pz_A-C(5)-(\underline{CH}_3)$), 2.05 (s, 3H, $pz_B-C(5)-(\underline{CH}_3)$), 2.70 (s, 6H, $pz_A-C(3)-(\underline{CH}_3)$), 2.86 (s, 3H, $pz_B-C(3)-(\underline{CH}_3)$), 5.29 (s, 2H, $pz_A-C(4)-(\underline{H})$), 5.65 (s, 1H, $pz_B-C(4)-(\underline{H})$) ppm

^{13}C -NMR (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.46$ (s, $NSi(\underline{CH}_3)_3$), 12.15 (s, $pz_B-C(5)-(\underline{CH}_3)$), 12.41 (s, $pz_A-C(5)-(\underline{CH}_3)$), 15.25 (s, $pz_B-C(3)-(\underline{CH}_3)$), 17.02 (s, $pz_A-C(3)-(\underline{CH}_3)$), 107.56 (s, $pz_A-\underline{C}(4)$), 107.98 (s, $pz_B-\underline{C}(4)$), 143.74 (s, $pz_B-\underline{C}(3)$), 146.04 (s, $pz_A-\underline{C}(3)$), 153.86 (s, $pz_A-\underline{C}(5)$), 154.43 (s, $pz_B-\underline{C}(5)$) ppm.

^{29}Si -NMR (77.8 MHz, C_6D_6):

$\delta = -1.51$ (s, $NSi(\underline{CH}_3)_3$) ppm.

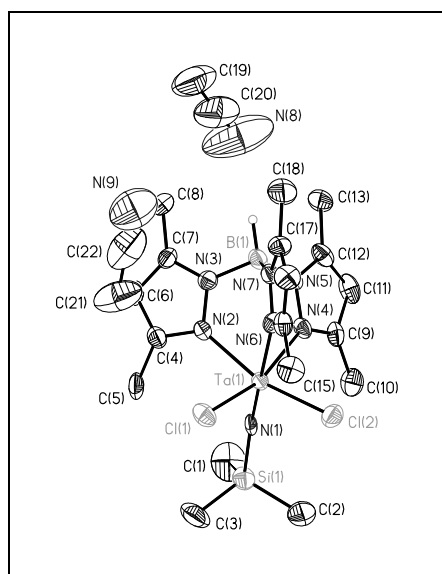
IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 3288 m $\nu(\text{C-H}_{\text{pz}})$, 3130 m, br, 2544 vs $\nu(\text{B-H})$, 2362 vw, 2226 w, 1574 m, 1545 vs $\nu(\text{C-N}_{\text{pz}})$, 1451 vs, 1414 vs, 1383 vs, 1366 vs, 1250 vs, 1215 m, 1202 vs, 1123 vs, br, 1074 vs, 1044 vs $\nu(\text{Ta=NSiMe}_3)$, 982 m, 941 s, 847 vs, br, 801 vs, br, 694 m, 662 m cm^{-1} .

CHN: ber.: C 33.98 H 4.91 N 15.41
gef.: C 33.75 H 5.02 N 15.33

EI-MS (70eV):

m/z = 635 (M^+ , 61.12%), 620 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100%), 478 ($[\text{Tp}^*\text{Ta}]$, 49.79%).



Für eine Kristallstruktur taugliche Einkristalle konnten aus Acetonitril bei -30°C erhalten werden. Im Kristall ist Lösungsmittel eingeschlossen. Die Kristalle wurden auf einem Enraf Nonius CAD4 mit MoK_α -Strahlung vermessen. Der Einkristall war ein farblos-gelbliches Plättchen mit den Abmessungen $(0.40 \cdot 0.20 \cdot 0.20) \text{ mm}^3$. Die Verbindung kristallisiert triklin mit der Einheitszelle $a = 10.075(2)\text{\AA}$, $b = 10.256(2)\text{\AA}$, $c = 15.635(4)\text{\AA}$, $\alpha = 79.29(2)^\circ$, $\beta = 80.17(2)^\circ$ und $\gamma = 82.30(2)^\circ$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. = 2) mit dem Zellvolumen $1555.3(5)\text{\AA}^3$. Es befinden sich 2 Moleküle in der Elementarzelle. Die Zelle wurde mit 15 Reflexen im

Bereich von 8.2° bis 10.7° bestimmt. Die Verwendung von Reflexen höherer Beugungswinkel führte zu keiner genaueren Beschreibung der Zellkonstanten. Es wurden im Bereich von 2.62 bis 24.97° bei -80°C 6115 Reflexe gemessen. Durch Mittelung ergeben sich 5449 symmetrieunabhängige und bei Anwendung des $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriteriums 4165 beobachtete Reflexe. Der Absorptionskoeffizient beträgt 3.771 mm^{-1} . Die Absorptionskorrektur wurde empirisch mit ψ -scans durchgeführt. Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson Methode unter der Vollmatrixverfeinerung an F^2 mit $R = 0.0493$, $wR_2 = 0.1043$ mit einer Restelektronendichte von maximal 1.075 und minimal -1.530 e/\AA^3 gelöst. In jeder asymmetrischen Einheit befinden sich ein Molekül der Komplexverbindung und ein Lösungsmittelmolekül. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

5.40 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ **38**

Es werden 250 mg (0.562 mmol) $[\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ und 104 mg (1.18 mmol) NaC_5H_5 in 25 ml THF bei -78°C zur Reaktion gebracht. Bei langsamem Erwärmen auf RT verfärbt sich die gelbe Reaktionslösung nach Braun. Nach 2 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand mit 30 ml Toluol extrahiert. Das gelb-braune Toluolfiltrat wird erneut zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit Hexan gewaschen und das verbleibende Pulver im Hochvakuum getrocknet.

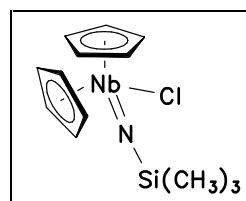
Die feinkristalline Verbindung kann aus einer gesättigten Toluol/ Hexan-Lösung bei -30°C analysenrein erhalten werden.

Ausbeute: 65 mg (30% d.Th.)

gelber,
mikrokristalliner
Feststoff

Schmelzpunkt: 156°C (Zers.)

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClNNbSi}$ (345.75)



$^1\text{H-NMR}$ (300.14 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.02$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.81 (s, 10H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3):

$\delta = -0.033$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 6.144 (s, 10H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.52$ (s, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 112.50 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (77.8 MHz, C_6D_6):

Das hohe Quadrupolmoment des Niob-Kerns (Kernspin 9/2) verhindert die Beobachtung der magnetischen Resonanz des Silicium-Kerns.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 3086$ vw, 1634 vw $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1377 s, 1262 m, 1246 s, 1078 vs, 1067 vs, 951 w, 835 vs, 812 vs, 793 vs, 748 m, 687 w, 633 w cm^{-1} .

CHN: ber.: C 45.16 H 5.54 N 4.05

gef.: C 44.36 H 5.60 N 3.74

EI-MS (70eV):

m/z = 346 (M^+ , 73.77%), 311 ($M^+ - Cl$, 11.73%), 281 ($M^+ - Cp$, 64.49%), 266 ($[CpNb(NSiMe_2)]$, 75.26%), 251 ($[CpNb(NSiMe)]$, 45.62%), 236 ($[CpNb(NSi)]$, 75.59%).

5.41 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ta(NSiMe_3)Cl]$ **39**

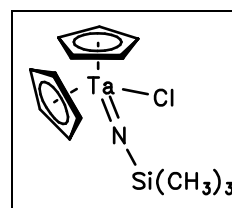
250 mg (0.469 mmol) $[Ta(NSiMe_3)Cl_3(py)_2]$ und 87 mg (0.986 mmol) NaC_5H_5 werden in 25 ml THF bei $-78^\circ C$ zur Reaktion gebracht. Unter langsamem Erwärmen auf RT tritt eine Verfärbung der gelben Reaktionslösung nach Braun ein. Nach 2 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand mit 30 ml Toluol extrahiert. Das gelbbraune Toluolfiltrat wird erneut zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Hexan gewaschen, das verbleibende Pulver im Hochvakuum getrocknet. Zur analysenreinen Darstellung der Verbindung muß mehrfach aus Hexan auskristallisiert werden.

Ausbeute: 100 mg (45% d.Th.)

gelber,
mikrokristalliner
Feststoff

Schmelzpunkt: $145^\circ C$ (Zers.)

$C_{13}H_{19}ClNSiTa$ (433.79)



1H -NMR (300.14 MHz, $CDCl_3$):

δ = - 0.06 (s, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 6.13 (s, 10H, C_5H_5) ppm.

1H -NMR (200.13 MHz, C_6D_6):

δ = - 0.086 (s, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 5.779 (s, 10H, C_5H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75.47 MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.53 (s, $NSi(CH_3)_3$), 111.41 (s, C_5H_5) ppm.

^{29}Si -NMR (77.8 MHz, C_6D_6):

δ = -2.32 (s, $NSi(CH_3)_3$) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 3137 vw, 3122 w, 3082 w, 1638 vw, 1611 m $\nu(C=C)$, 1528 m, 1456vs, 1435 vs, 1395 w, 1377 s, 1368 s, 1261 vs, 1244 vs, 1113 vs, 1080 vs, 1026 vs, 920 m, 855 br, 801 br, 745 vs, 706 vs, 631 vs, 606 $m\text{ cm}^{-1}$.

CHN: ber.: C 35.99 H 4.41 N 3.23
gef.: C 36.00 H 4.98 N 3.01

EI-MS (70eV):

$m/z = 433$ (M^+ , 55.19%), 418 ($M^+ - CH_3$, 100%), 398 ($M^+ - Cl$, 8.31%), 383 ($[Cp_2Ta(NSiMe_2)]$, 18.99%).

5.42 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(NSiMe_3)(\eta^1-C_5H_5)]$ **40**

Es werden 300 mg (0.675 mmol) $[Nb(NSiMe_3)Cl_3(py)_2]$ und 595 mg (6.75 mmol) NaC_5H_5 in 30 ml THF bei $-78^\circ C$ zur Reaktion gebracht. Die Lösung wird langsam auf RT erwärmt, wobei eine Farbänderung von Gelb nach Braun zu beobachten ist. Nach 2 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der verbleibende Feststoff mit 30 ml Toluol extrahiert. Das gelb-braune Toluolfiltrat wird erneut zur Trockne eingengt. Nach dem Waschen mit Hexan wird das verbleibende Pulver im Hochvakuum getrocknet.

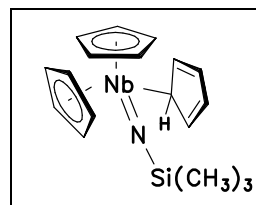
Die feinkristalline Verbindung kann aus einer Hexanlösung bei $-30^\circ C$ analysenrein erhalten werden.

Ausbeute: 100 mg (30% d.Th.)

gelber,
mikrokristalliner
Feststoff

Schmelzpunkt: $132^\circ C$ (Zers.)

$C_{18}H_{24}NNbSi$ (375.39)



1H -NMR (300.14 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.03$ (s, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 5.29 (s, 10H, $\eta^5-C_5H_5$), 6.49 (s, br, 5H, $\eta^1-C_5H_5$) ppm.

^{13}C -NMR (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.24$ (s, $NSi(CH_3)_3$), 110.22 (s, $\eta^5-C_5H_5$) ppm. (kein ^{13}C -Resonanzsignal der $\eta^1-C_5H_5$ -Gruppe)

^{29}Si -NMR (77.8 MHz, C_6D_6):

Das hohe Quadrupolmoment des Niob-Kerns (Kernspin 9/2) verhindert die Beobachtung der magnetischen Resonanz des Silicium-Kerns.

VT-Messungen:

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 313K):

$\delta = 0.03$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.65 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}$), 6.27 (s, br, 4H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_{\alpha,\alpha',\beta,\beta'}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 308K):

$\delta = 0.02$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.65 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}$), 6.27 (s, br, 4H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_{\alpha,\alpha',\beta,\beta'}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298K):

$\delta = 0.01$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.64 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}$), 6.27 (s, br, 4H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_{\alpha,\alpha',\beta,\beta'}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298K):

$\delta = 1.51$ (s, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 110.97 (s, $\{\eta^5\text{-}\underline{\text{C}}_5\text{H}_5\}$), 132.93 (s, br, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{C}}_{\beta,\beta'}$), 133.93 (s, br, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{C}}_{\alpha,\alpha'}$) ppm. Signal von $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{C}}_i$ nicht beobachtet.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 283K):

$\delta = 0.00$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.63 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}$), 6.26 (s, br, 4H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_{\alpha,\alpha',\beta,\beta'}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 273K):

$\delta = -0.01$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.63 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}$), 6.15-6.29 (s, br, 4H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_{\alpha,\alpha',\beta,\beta'}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 243K):

$\delta = -0.04$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.60 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}$), 6.44 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_{\beta,\beta'}$), 6.45 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_{\alpha,\alpha'}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 233K):

$\delta = -0.05$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.19 (s, br, 1H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_i$), 5.60 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}$), 6.32 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_{\beta,\beta'}$), 6.60 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_{\alpha,\alpha'}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , 233K):

$\delta = 0.96$ (s, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 58.95 (s, br, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{C}}_i$), 110.36 (s, br, $\{\eta^5\text{-}\underline{\text{C}}_5\text{H}_5\}$), 121.03 (s, br, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{C}}_{\beta,\beta'}$), 139.18 (s, br, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{C}}_{\alpha,\alpha'}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 223K):

$\delta = -0.06$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.18 (s, br, 1H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_i$), 5.56 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}$), 6.31 (s, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_{\beta,\beta'}$), 6.60 (s, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{H}_{\alpha,\alpha'}$) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 213K):

δ = -0.07 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 5.17 (s, br, 1H, { η^1 -C₅H₅}-H_i), 5.58 (s, br, 10H, { η^5 -C₅H₅}), 6.30 (m, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{β , β'}), 6.59 (m, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{α , α'}) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 193K):

δ = -0.09 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 5.15 (s, br, 1H, { η^1 -C₅H₅}-H_i), Koaleszenzpunkt von (10H, { η^5 -C₅H₅}), 6.29 (m, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{β , β'}), 6.58 (m, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{α , α'}) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 173K):

δ = -0.11 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 5.09 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 5.14 (s, br, 1H, { η^1 -C₅H₅}-H_i), 5.99 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 6.26 (m, br, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{β , β'}), 6.49 und 6.61 (m, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{α , α'}) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, CD₂Cl₂, 173K):

δ = 0.34 (s, NSi(CH₃)₃), 55.49 (s, { η^1 -C₅H₅}-C_i), 57.80 (s, { η^1 -C₅H₅}-C_i), 109.03 und 110.65 (s, br, { η^5 -C₅H₅}), 121.15 und 119.43 (s, br, { η^1 -C₅H₅}-C _{β , β'}), 136.33 und 141.01 (s, br, { η^1 -C₅H₅}-C _{α , α'}) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 3102 m, 3079 m, 3065 w, 1624 vw, 1607 m ν (C=C), 1383 s, 1366 m, 1300 w, 1262 vs, 1244 vs, 1128 vw, 1080 vs, 1030 vs, 972 m, 909 vw, 883 s, 835 vs, 801 vs, 752 s, 737 vs, 714 s, 693 w, 685 w, 633 m, 625 m, 611 vw cm⁻¹.

CHN: ber.: C 57.59 H 6.44 N 3.73

gef.: C 57.22 H 6.23 N 3.44

EI-MS (70eV):

m/z = 375 (M⁺, 26.27%), 310 (M⁺-C₅H₅, 36.99%), 295 (M⁺-C₅H₅CH₃, 81.50%).

5.43 DARSTELLUNG VON [(η^5 -C₅H₅)₂Ta(NSiMe₃)(η^1 -C₅H₅)] **41**

Die bei -78°C in 30 ml THF zur Reaktion gebrachten Edukte, 300 mg (0.563 mmol) [Ta(NSiMe₃)Cl₃(py)₂] und 496 mg (5.63 mmol) NaC₅H₅, werden langsam auf RT erwärmt. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung von Gelb nach Gelbbraun. Das Gemisch wird weitere 20 h bei RT gerührt und anschließend vollständig vom Lösungsmittel befreit. Es schließt sich eine Extraktion des Feststoffs in Toluol und Filtration über eine Schicht ausgeheizten Celites an. Das zitronengelbe Toluolfiltrat wird danach erneut zur Trockne eingengt. Aus einer

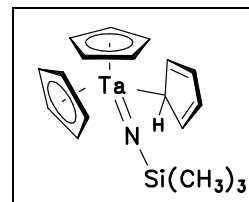
gesättigten Hexanlösung bei -30°C kann die Verbindung in Form von gelben Kristallnadeln erhalten werden.

Ausbeute: 100 mg (70% d.Th.)

gelbe
Kristallnadeln

Schmelzpunkt: 135°C (Zers.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NSiTa}$ (463.43)



$^1\text{H-NMR}$ (300.14 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.09$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.31 (s, br, 10H, $\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5$), 6.59 (s, br, 5H, $\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.29$ (s, $\text{NSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 109.00 (s, br, $\eta^5\text{-}\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ und $\eta^1\text{-}\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (77.8 MHz, C_6D_6):

$\delta = -4.88$ (s, $\text{N}\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

VT-Messungen:

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 313K):

$\delta = 0.03$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.81 (s, br, 15H, $\{\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$ und $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 308K):

$\delta = -0.01$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.78 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$ und $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298K):

$\delta = -0.01$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.71 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$) ppm. Koaleszenztemperatur von Protonen des $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Liganden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 273K):

$\delta = -0.03$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 4.52 (s, br, 1H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_i$), 5.67 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$), 6.35 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_{\beta,\beta'}$), 6.64 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_{\alpha,\alpha'}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 253K):

$\delta = -0.05$ (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 4.51 (s, br, 1H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_i$), 5.66 (s, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$), 6.33 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_{\beta,\beta'}$), 6.64 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_{\alpha,\alpha'}$) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 223K):

δ = -0.08 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 4.48 (s, br, 1H, { η^1 -C₅H₅}-H_i), 6.30 (m, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{β , β'}), 6.60 (m, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{α , α'}) ppm. Koaleszenstemperatur von Protonen der zunächst äquivalenten (η^5 -C₅H₅)-Liganden.

¹³C-NMR (100.61 MHz, CD₂Cl₂, 233K):

δ = 1.30 (s, NSi(CH₃)₃), 57.20 (s, { η^1 -C₅H₅}-C_i), 108.77 (s, { η^5 -C₅H₅}), 122.39 (s, br, { η^1 -C₅H₅}-C _{β , β'}), 141.36 (s, br, { η^1 -C₅H₅}-C _{α , α'}) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 193K):

δ = -0.10 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 4.47 (s, br, 1H, { η^1 -C₅H₅}-H_i), 5.23 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 6.01 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 6.28 (s, br, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{β , β'}), 6.55 (s, br, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{α , α'}) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 183K):

δ = -0.11 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 4.47 (s, br, 1H, { η^1 -C₅H₅}-H_i), 5.21 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 6.02 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 6.27 (s, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{β , β'}), 6.52 und 6.65 (s, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{α , α'}) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 173K):

δ = -0.13 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 4.48 (s, br, 1H, { η^1 -C₅H₅}-H_i), 5.14 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 5.97 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 6.17 und 6.27 (m, br, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{β , β'}), 6.81 und 6.61 (m, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{α , α'}) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, CD₂Cl₂, 173K):

δ = 0.68 (s, NSi(CH₃)₃), 56.30 (s, { η^1 -C₅H₅}-C_i), 106.62 und 107.72 (s, br, { η^5 -C₅H₅}), 120.84 und 122.50 (s, br, { η^1 -C₅H₅}-C _{β , β'}), 138.12 und 143.52 (s, br, { η^1 -C₅H₅}-C _{α , α'}) ppm.

IR (Nujol):

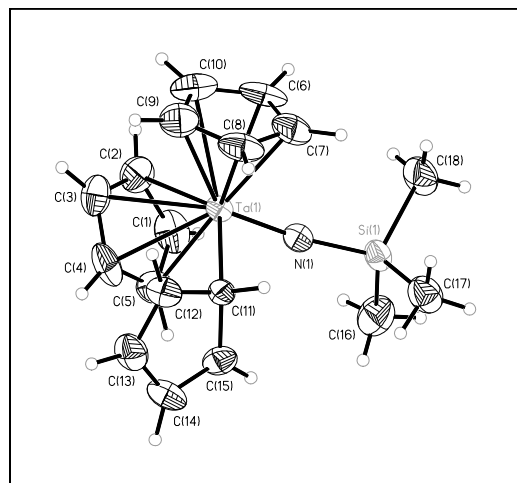
$\tilde{\nu}$ = 3103 vw, 3080 w, 3064 vw, 1634 w v(C=C), 1441 vw, 1398 m, 1261 vs, 1244 vs, 1117 vs, 1086 s, 1023 vs, 969 m, 910 m, 818 vs, br, 742 vs, 714 m, 630 m cm⁻¹.

CHN: ber.: C 46.65 H 5.22 N 3.02

gef.: C 46.18 H 5.72 N 3.01

EI-MS (70eV):

m/z = 463 (M⁺, 77.63%), 398 (M⁺-Cp, 60.03%), 383 (M⁺-Cp-CH₃, 100%).



Von der Verbindung konnte eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden, die auf einem Enraf Nonius CAD4 mit MoK_α -Strahlung durchgeführt wurde. Der Einkristall war ein farblos-gelbliches Plättchen mit den Abmessungen $(0.60 \cdot 0.20 \cdot 0.20) \text{ mm}^3$. Die Verbindung kristallisiert tetragonal mit der Einheitszelle $a = 19.978(1) \text{ \AA}$, $b = 19.978(1) \text{ \AA}$, $c = 8.868(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ in der Raumgruppe $P4_2/n$ (Nr. = 105) mit einem Zellvolumen von

$V = 3539.7(4) \text{ \AA}^3$. Es befinden sich 8 Moleküle in der Elementarzelle. Die Zelle wurde mit 15 Reflexen im Bereich von 9.40° bis $10.80^\circ 2\theta$ bestimmt. Es wurden im Bereich von 2.51 bis $24.96^\circ 2\theta$ bei -70°C 2791 Reflexe gemessen, davon sind nach Mittelung 2637 symmetrie-unabhängig und verwendet, 2229 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]. Der Absorptionskoeffizient beträgt 6.272 mm^{-1} . Die Absorptionskorrektur wurde empirisch mit ψ -scans durchgeführt. Der Extinktionskoeffizient beträgt $\epsilon = 0.0016(2)$. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden. Nach der Verfeinerung unter Verwendung der vollen Matrix an F^2 wurde die Strukturbestimmung mit den Werten $R = 0.0509$ und $wR_2 = 0.1485$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt maximal 2.356 und minimal -1.213 e/\AA^3 . Die hohe Restelektronendichte ist am Tantalzentrum lokalisiert und konnte durch die Absorptionskorrektur nicht reduziert werden.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Solvensmolekül. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

5.44 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 42

Es werden 300 mg (0.581 mmol) $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ und 179 mg (2.032 mmol) NaC_5H_5 in 30 ml THF bei -78°C zur Reaktion gebracht. Beim langsamen Erwärmen auf RT verfärbt sich die Reaktionslösung nach Braun. Nach 20 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand mit 30 ml Toluol extrahiert. Das hellgelbe Toluolfiltrat wird erneut zur Trockne eingengt. Aus einer gesättigten Hexanlösung kann die Verbindung als

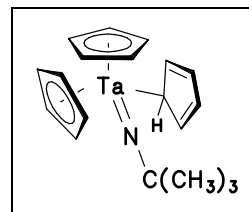
gelbes Pulver erhalten werden. Aus Acetonitril kristallisiert die Verbindung bei -30°C in Form von gelben Kuben aus.

Ausbeute: 180 mg (70% d.Th.)

gelbe,
kubusförmige
Kristalle

Schmelzpunkt: 125°C (Zers.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NTa}$ (447.36)



^1H -NMR (200.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.02$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.66 (s, br, 15H, $\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5$ und $\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5$) ppm.

^{13}C -NMR (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 32.32$ (s, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 66.14 (s, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), $107.00 - 117.60$ (s, br, $\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5$ und $\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5$) ppm.

VT-Messungen:

^1H -NMR (400.13 MHz, C_7D_8 , 293K):

$\delta = 0.97$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.56 (s, br, 15H, $\{\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$ und $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$) ppm.

^1H -NMR (400.13 MHz, C_7D_8 , 273K):

$\delta = 0.97$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.28 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$ ppm. Koaleszenstemperatur von Protonen des $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$ -Liganden.

^1H -NMR (400.13 MHz, C_7D_8 , 263K):

$\delta = 0.97$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 4.38 (s, br, 1H, $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_i$), 5.24 (s, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$), 6.65 (s, br, 4H, $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_{\alpha,\alpha',\beta,\beta'}$) ppm.

^1H -NMR (400.13 MHz, C_7D_8 , 253K):

$\delta = 0.97$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 4.36 (s, br, 1H, $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_i$), 5.22 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$), 6.66 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_{\beta,\beta'}$), 6.84 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_{\alpha,\alpha'}$) ppm.

^1H -NMR (400.13 MHz, C_7D_8 , 243K):

$\delta = 0.98$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 4.37 (s, br, 1H, $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_i$), 5.21 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$), 6.68 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_{\beta,\beta'}$), 6.85 (s, br, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_{\alpha,\alpha'}$) ppm.

^1H -NMR (400.13 MHz, C_7D_8 , 223K):

$\delta = 0.99$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 4.39 (s, br, 1H, $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_i$), 5.18 (s, br, 10H, $\{\eta^5\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}$), 6.74 (d, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_{\beta,\beta'}$), 6.90 (m, 2H, $\{\eta^1\text{-C}_5\underline{\text{H}}_5\}\text{-}\underline{\text{H}}_{\alpha,\alpha'}$) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₇D₈, 213K):

δ = 0.99 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 4.41 (s, br, 1H, { η^1 -C₅H₅}-H_i), 5.04 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 5.31 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 6.77 (d, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{β , β'}), 6.92 (m, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{α , α'}) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₇D₈, 203K):

δ = 0.10 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 4.43 (s, br, 1H, { η^1 -C₅H₅}-H_i), 4.95 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 5.36 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 6.80 (s, br, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{β , β'}), 6.93 (s, br, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{α , α'}) ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₇D₈, 193K):

δ = 1.00 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 4.45 (s, br, 1H, { η^1 -C₅H₅}-H_i), 4.93 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 5.34 (s, br, 5H, { η^5 -C₅H₅}), 6.80 und 6.88 (s, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{β , β'}), 6.94 und 6.97 (s, 2H, { η^1 -C₅H₅}-H _{α , α'}) ppm.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 3104 vw, 3082 w, 3069 vw, 1630 vw, 1611 m, ν (C=C), 1541 vw, 1524 vw, 1449 vs, 1439 vs, 1385 s, 1366 m, 1352 vs, 1262 vs, br, 1211 vs ν (Ta=NtBu), 1086 vs, br, 1025 vs, br, 970 vs, 899 vs, 792 vs, br, 739 vs, 714 s, 631 s, 544 m, 527 vs cm⁻¹.

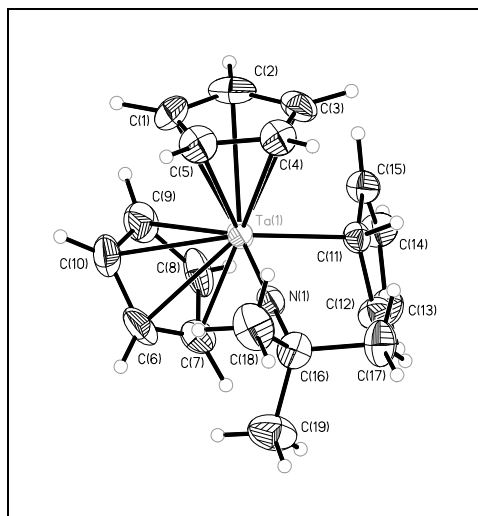
CHN: ber.: C 51.01 H 5.41 N 3.13

gef.: C 50.94 H 5.39 N 3.12

EI-MS (70eV):

m/z = 447 (M⁺, 16.72%), 382 (M⁺-Cp, 4.59%), 367 (M⁺-Cp-CH₃, 59.68%).

Von der Verbindung konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, die auf einem Enraf Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit MoK α -Strahlung durchgeführt wurde. Der Einkristall war ein gelblich durchscheinender Quader mit den Abmessungen (0.3 · 0.2 · 0.2) mm³. Die Verbindung kristallisiert tetragonal mit der Einheitszelle a = 19.757(8)Å, b = 19.7571(8)Å, c = 8.6796(8)Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ in der Raumgruppe I4₁/amd (Nr. = 141) mit dem Zellvolumen V = 3388.0(4)Å³. In der Elementarzelle befinden sich 8 Moleküle.



Die Zelle wurde mit 25 Reflexen im Bereich von 18.45° bis $22.03^\circ 2\theta$ verfeinert. Es wurden im Bereich von 2.56 bis $26.26^\circ 2\theta$ bei -75°C 3627 Reflexe gemessen, davon sind 3426 symmetrieunabhängig und verwendet, 2903 beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 6.482 mm^{-1} . Die Absorptionskorrektur wurde empirisch mit ψ -scans durchgeführt. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst. Unter Vollmatrixverfeinerung an F^2 wurde die Strukturbestimmung mit $R = 0.0467$ und $wR_2 = 0.1453$ abgeschlossen. Die verbleibende Rest-

elektronendichte beträgt maximal 1.055 und minimal -3.939 e/\AA^3 . In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Solvensmolekül. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

5.45 DARSTELLUNG VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{H}]$ 43

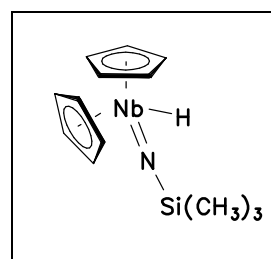
Es werden 150 mg (0.434 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ in 25 ml THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Unter Rühren werden langsam 0.651 ml (0.651 mmol) einer $1\text{ M LiBEt}_3\text{H}$ -Lösung hinzuge tropft. Während sich die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt, wird eine Farbänderung von Gelb nach Dunkelbraun beobachtet. Nach 2 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand mit 30 ml Toluol extrahiert. Das gelbbraune Toluolfiltrat wird zur Trockne eingedunstet, der Rückstand mit Hexan gewaschen, die Hexanlösung abgenommen und das Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende gelb, weißliche Pulver wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 40 mg ($30\%\text{ d.Th.}$)

Schmelzpunkt: 156°C (Zers.)

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NNbSi}$ (311.30)

gelb-weißer
mikrokristalliner
Feststoff



¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆):

δ = 0.05 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 5.08 (s, 1H, Nb-H), 5.494 (d, 10H, C₅H₅) ppm.

¹³C-NMR (75.47 MHz, C₆D₆):

δ = 1.97 (s, NSi(CH₃)₃), 103.71 (s, C₅H₅) ppm.

²⁹Si-NMR (77.8 MHz, C₆D₆):

Das hohe Quadrupolmoment des Niob-Kerns (Kernspin 9/2) verhindert die Beobachtung der magnetischen Resonanz des Silicium-Kerns.

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 3104 vw, 3078 w, 1719 v(Nb-H), 1615 w, br v(C=C), 1262 vs, 1240 vs, 1082 vs, 1020 vs, 939 m, 801 vs, 748 s, 706 m, 685 m, 631 m cm⁻¹.

| | | | |
|-------------------|---------|--------|--------|
| CHN: ber.: | C 50.16 | H 6.48 | N 4.50 |
| gef.: | C 48.62 | H 6.08 | N 5.03 |

EI-MS (70eV):

m/z = 281 (M⁺-2(CH₃), 2.52%), 147 ({Me₃Si}₂, 100%).

APCI :

pos.: m/z = 311 (M⁺, 100%), 310 (M⁺-H, 5%), 251 ([Cp₂NbN(CH₃)], 60%).

5.46 VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON [{(η⁵-C₅H₅)₂M(μ-NSiMe₃)₂}] (M = Nb, Ta)

Ein Gemenge von 250 mg (0.758 mmol) [(η⁵-C₅H₅)₂Nb(NSiMe₃)Cl] **38** und 66 mg (0.834 mmol) C₈K wird auf -78°C abgekühlt und mit 20 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb einer Stunde auf RT erwärmt und 24 h gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und das gelb-braune Filtrat unter vermindertem Druck vollständig abgedampft. Der ölige Rückstand ist ein Gemisch aus Edukt, dem gewünschten Produkt sowie mindestens 2 weiteren Nebenprodukten. Weder durch Kristallisation aus Hexan oder aus einem CH₃CN/Hexan-Gemisch (1 : 1) bei -30°C kann das Produkt von den Nebenprodukten getrennt werden. Versuche, mit aktiviertem Magnesium nach Bogdanovic' oder mit K/Na-Legierung unter analogen Reaktionsbedingungen und identischer Aufarbeitung den homodinuclearen Komplex zu synthetisieren, führten ebenfalls nur zur Bildung von Produktgemischen. Werden die Reaktionen in THF durchgeführt, können nur Zersetzungsprodukte erhalten und spektroskopiert werden.

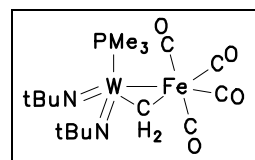
Die Reduktion der analogen Tantalverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}]$ **39** führt weder mit C_8K , aktiviertem Magnesium oder K/Na-Legierung zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ oder der symmetrischen Heterozweikernverbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\}_2]$.

5.48 DARSTELLUNG VON $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ^[58] **II**

Zu einer Lösung von 100 mg (0.155 mmol) $[(\text{Me}_3\text{P})_2(t\text{BuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ **I** in 5 ml Benzol wird langsam eine 2.55 molare benzolische Lösung von $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2$ zugetropft, bis ein Farbumschlag von Violett nach Gelb beobachtet wird. Nach 5 min werden leicht flüchtige Bestandteile im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 80 mg (90% d.Th.)

gelber,
feinkristalliner
Feststoff



Schmelzpunkt: 92°C (Zers.)

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{FeN}_2\text{O}_4\text{PW}$ (584.16)

^1H -NMR (300.14 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.21$ (s, 18H, $\text{NC}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 1.28 (d, 9H, $\text{P}(\underline{\text{H}}_3)_3$, $^2J_{(\text{P-H})} = 9.4$ Hz), 4.33 (d, 2H, $\underline{\text{CH}}_2$, $^3J_{(\text{P-H})} = 0.6$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (75.47 MHz, C_6D_6):

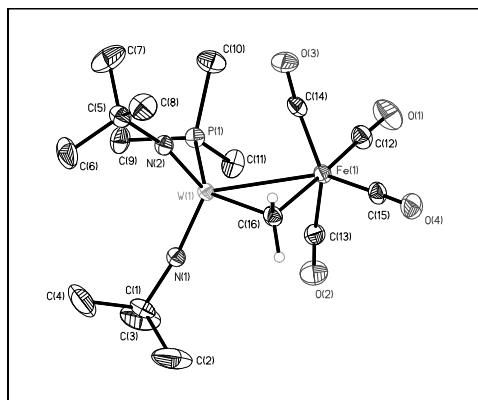
$\delta = 18.49$ (d, $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{(\text{P-C})} = 31.8$ Hz), 32.01 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 67.88 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 68.33 (d, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$, $^2J_{(\text{P-C})} = 8.9$ Hz) ppm. $\underline{\text{CO}}$ -Resonanzsignale wurden nicht beobachtet.

^{31}P -NMR (81.01 MHz, C_6D_6):

$\delta = -13.94$ (s, $\underline{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Der Komplex **II** wurde in der Arbeit von D. RUNGE^[58] vollständig charakterisiert.

Von der Verbindung konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, die auf einem Siemens P4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung durchgeführt wurde.



Der Einkristall war ein gelblicher Quader mit den Abmessungen $(0.4 \cdot 0.3 \cdot 0.25) \text{ mm}^3$. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit der Einheitszelle $a = 9.996(2) \text{ \AA}$, $b = 15.963(3) \text{ \AA}$, $c = 15.186(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 103.17^\circ$ in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. = 11). In der Elementarzelle, deren Zellvolumen $2359.6(6) \text{ \AA}^3$ beträgt, befinden sich 8 Moleküle der Verbindung. Die Zelle wurde mit 31 Reflexen im

Bereich von 5.1° bis $19.0^\circ 2\theta$ bestimmt. Es wurden im Bereich von 1.88 bis $25.00^\circ 2\theta$ bei -50°C 4085 Reflexe gemessen, davon sind 3353 symmetrieunabhängig und verwendet sowie 3046 beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 5.572 mm^{-1} . Die Absorptionskorrektur wurde empirisch mit ψ -scans durchgeführt. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst. Unter Verwendung der vollen Matrix an F^2 wurde die Strukturbestimmung mit $R = 0.0374$ und $wR_2 = 0.0999$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt maximal 0.757 und minimal -1.931 e/\AA^3 . In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Solvensmolekül. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

5.49 DARSTELLUNG VON $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})_2\text{W}(\text{Se})\text{Fe}(\text{CO})_4]^{[58]}$ **III**

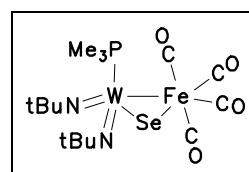
Es werden 100 mg (0.155 mmol) $[(\text{Me}_3\text{P})_2(t\text{BuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$ **I** und 12 mg (0.155 mmol) rotes Selen bei RT in 10 ml Benzol suspendiert. Nach 5 min. Rühren färbt sich die Lösung von Violett nach Gelb. Danach wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vollständig eingengt und das verbleibende Produkt im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen abgetrennt. Die Verbindung kristallisiert bei -30°C in 5 ml Acetonitril innerhalb von 2 Wochen aus.

Ausbeute: 97 mg (97% d.Th.)

gelber,
feinkristalliner
Feststoff

Schmelzpunkt: 152°C (Zers.)

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{FeN}_2\text{O}_4\text{PSeW}_2$ (649.04)



^1H -NMR (300.14 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.28$ (s, 18H, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, $^2J_{(\text{P-H})} = 10.5$ Hz), 1.32 (d, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$) ppm.

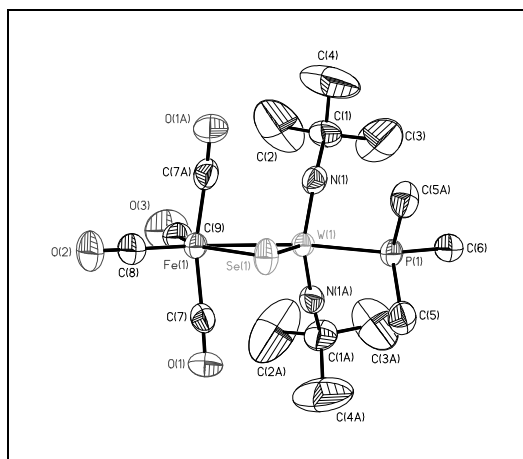
^{13}C -NMR (75.47 MHz, C_6D_6):

$\delta = 21.47$ (d, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, $^1J_{(\text{P-C})} = 36.6$ Hz), 32.50 (s, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 69.35 (s, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$) ppm. $\underline{\text{CO}}$ -Resonanzsignale wurden nicht beobachtet.

^{31}P -NMR (81.01 MHz, C_6D_6):

$\delta = -1.17$ (s, $\underline{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{(\text{W-P})} = 158.79$ Hz) ppm.

Der Komplex **III** wurde in der Arbeit von D. RUNGE^[58] vollständig charakterisiert.



Von der Verbindung konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, die auf einem IPDS, einem Flächendetektor der Fa. Stoe mit einer MoK_α -Strahlung durchgeführt wurde. Der Einkristall war ein orange-gelbes Dreieck mit den Abmessungen $(0.5 \cdot 0.3 \cdot 0.25) \text{ mm}^3$. Es befindet sich ein Acetonitrilmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Verbindung kristallisiert tetragonal mit der Einheitszelle $a = 20.821(1)\text{\AA}$, $b = 20.821(1)\text{\AA}$, $c = 11.646(1)\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ in der Raumgruppe $I4/m$ (Nr. = 87), $Z = 8$ mit dem Zellvolumen $5049.0(1)\text{\AA}^3$. Die Zelle wurde mit 5000 Reflexen im Bereich von 1.65° bis $26.05^\circ 2\theta$ bestimmt. Es wurden im Bereich von 0 bis $200^\circ \phi$ bei -80°C 20031 Reflexe gemessen. Davon sind 2592 Reflexe symmetrieunabhängig und verwendet, 1981 Reflexe erfüllen das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und werden beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 6.653 mm^{-1} . Die Absorptionskorrektur wurde numerisch mit dem Programm FACEIT durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden. Die Verfeinerung unter Verwendung der vollen Matrix an F^2 führte zu Werten von $R = 0.0335$ und $wR_2 = 0.0871$. Die Strukturbestimmung wurde mit einer Restelektronendichte von maximal 0.937 und minimal -1.404 e/\AA^3 abgeschlossen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Solvensmolekül. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

5.50 DARSTELLUNG VON $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})(\text{O})\text{W}(\text{CH}_2\text{Fe}(\text{CO})_4)(\mu, \eta^2(\text{O}, \text{O})-\text{SO}_3)_2]$ **44**

NMR-Versuch :

In ein NMR-Rohr werden 20 mg (0.0342 mmol) $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})\text{W}(\text{CH}_2\text{Fe}(\text{CO})_4)]$ **II** eingewogen und in 1 ml C_6D_6 gelöst. Danach wird 2 min. SO_2 eingeleitet. Dabei verfärbt sich die Lösung nach orange-gelb.

Schlenkrohr-Versuch :

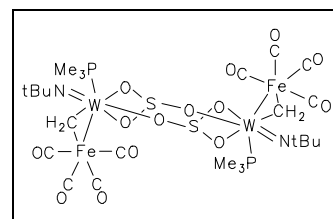
Es werden 100 mg (0.171 mmol) $[(\text{Me}_3\text{P})(t\text{BuN})\text{W}(\text{CH}_2\text{Fe}(\text{CO})_4)]$ in 20 ml Benzol gelöst. Bei RT wird SO_2 5 min eingeleitet. Die sich nach orange-gelb färbende Lösung wird auf 5 ml eingeeengt und bei RT zur Kristallisation gebracht. In den gelben Kristallen ist Benzol mit eingeschlossen, so daß keine exakte CHN-Analyse erhalten werden konnte. Da sich das Produkt beim Entfernen des Lösungsmittels bis zur Trockne vollständig zersetzt, können analytische Daten nur in Lösung aufgenommen werden.

Ausbeute: quantitativer
Umsatz

gelber,
feinkristalliner
Feststoff

Schmelzpunkt: 152°C (Zers.)

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_2\text{W}_2$ (1162.04)



^1H -NMR (400.13 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.15$ (d, 9H, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, $^2J_{(\text{P-H})} = 10.8$ Hz), 1.20 (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.23 (s, 9H, $(t\text{BuSO})-\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 5.34 (dd, 1H, $\underline{\text{CH}}_2$, $^3J_{(\text{P-H})} = 8.0$ Hz, $^1J_{(\text{H-H})} = 8.1$ Hz), 5.63 (dd, 1H, $\underline{\text{CH}}_2$, $^3J_{(\text{P-H})} = 9.5$ Hz, $^1J_{(\text{H-H})} = 8.3$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (100.61 MHz, C_6D_6):

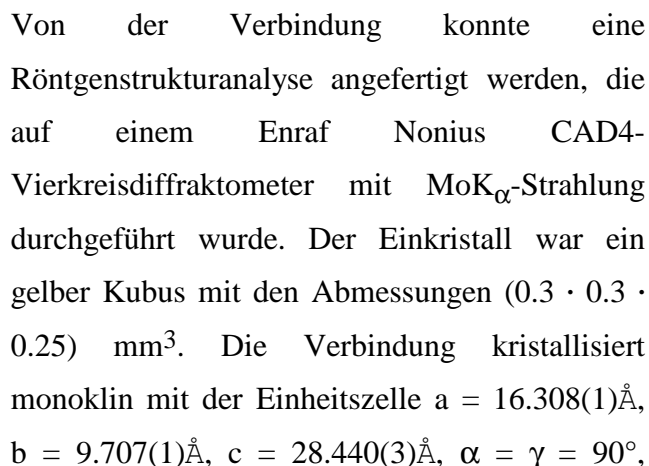
$\delta = 14.99$ (d, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, $^1J_{(31\text{P-C})} = 33.12$ Hz), 29.56 (s, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 63.41 (s, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 79.89 (s, $\underline{\text{CH}}_2$), 214.86 (s, $\underline{\text{CO}}_{\text{äq.}}$), 248.30 (s, br, $\underline{\text{CO}}_{\text{ax.}}$) ppm.

^{31}P -NMR (81.01 MHz, C_6D_6):

$\delta = 5.35$ (s, $\underline{\text{P}}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, $^1J_{(\text{W-}^{31}\text{P})} = 158.8$ Hz) ppm.

IR (C_6H_6 -Lösung):

$\tilde{\nu} = 2060$ vs, 1995 vs, 1975 vs, 1962 vs, 1377 m, 1288 m, 1262 s, 1217 w, 1098 w, 1035 vs, 957 s, 920 vs, 854 vw, 839 w, 806 w, 743 w, 635 vs, 596 vs cm^{-1} .



Es befindet sich ein Benzolmolekül in der asymmetrischen Einheit. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

[199] P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **1984**, 222-233.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] (a) D.E. Wigley, *Progr. Inorg. Chem.*, Vol. 42, (Hrsg.: K.D. Karlin), Wiley, New York, **1994**, 239-482.
- (b) M.J. Winter, S. Woodward, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, (Hrsg.: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier Science Ltd. **1995**, 289-298.
- [2] (a) 4. Nebengruppe: F.G.N. Cloke, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4, (Hrsg.: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, 215-218;
- (b) 5. Nebengruppe: D.E. Wigley, S.D. Gray, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5, (Hrsg.: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, 59-65; P. Berno, S. Gambarotta, D. Richeson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5, (Hrsg.: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, 2-9;
- (c) 6. Nebengruppe: S. Woodward, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5, (Hrsg.: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, 216-280;
- (d) F.A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.*, Vol. 21, (Hrsg.: S.J. Lippard), Interscience, New York, **1976**, 1-28;
- (e) R.B. King, *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 2, (Hrsg.: F.G.A. Stone, R. West), Academic Press, **1964**, 157-256.
- [3] (a) 4. Nebengruppe: F.G.N. Cloke, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4, (Hrsg.: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, 244-265; E. Hey-Hawkins, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4, (Hrsg.: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, 503-588;
- (b) 5. Nebengruppe: D.E. Wigley, S.D. Gray, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5, (Hrsg.: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, 114-129; P. Berno, S. Gambarotta, D. Richeson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5, (Hrsg.: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, 33-45;
- (c) 6. Nebengruppe: M.J. Morris, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5, (Hrsg.: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, 394-470;

- (d) G. Wilkinson, F.A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.*, Vol. 1, (Hrsg.: F.A. Cotton), Interscience, New York, **1959**, 1-124;
- (e) J. Birmingham, *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 2, (Hrsg.: F.G.A. Stone, R. West), Academic Press, **1964**, 365-414.
- (f) *Metallocenes - Synthesis, Reactivity, Applications*, Vol. 1 und 2, (Hrsg.: A. Togni, R.L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [4] (a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725-739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711-725;
- (b) F.G.A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 85-96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 89-100;
- (c) M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1058-1076.
- [5] D.S. Williams, M.H. Schofield, J.T. Anhaus, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6728-6729.
- [6] (a) D.N. Williams, J.P. Mitchell, A.D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D.C.R. Hockless, P.A. O'Neil, V.C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 739-751;
- (b) J.K. Cockcroft, V.C. Gibson, J.A.K. Howard, A.D. Poole, U. Siemeling, C. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1668-1670.
- [7] (a) H.H. Brintzinger, L.L. Lohr, Jr., K.L.T. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5146-5155;
- (b) J. E. Bercaw, H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2045-2046;
- (c) R.H. Marvich, H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2046-2048;
- (d) H.H. Brintzinger, L.S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1105-1107;
- (e) J.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1838-1848;
- (f) J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.G. Bell, H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1219-1238.
- [8] D.S. Williams, R.R. Schrock, *Organometallics* **1993**, 12, 1148-1160.
- [9] J. Sundermeyer, *Habilitationsschrift*, Universität Würzburg, **1994**.
- [10] W.A. Nugent, J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.
- [11] V.C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1607-1618.
- [12] J.S. Murdzek, R.R. Schrock, *Carbyne Complexes*, VCH Weinheim, New York **1988**.
- [13] D.R. Neithamer, R.E. LaPointe, R.A. Wheeler, D.S. Richeson, G.D. Van Duyne, P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9056-9072.
- [14] DFG-Schwerpunktprogramm „Nitridobrücken“- Antrag zum Projekt Su 127/6-1.

-
- [15] (a) M.-H. Tsai, S.-C. Sun, H.-T. Chin, C.-E. Tsai, S.-H. Chuang, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 1128-1130;
(b) H.-T. Chiu, W.-P. Chang, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 96-98;
(c) M. Karl, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1999**, *625*, 375-376.
- [16] C.H. Winter, P.H. Sheridan, T.S. Lewkebrandara, M.J. Heeg, J.W. Proscia, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1095-1097.
- [17] (a) E.A. Maatta, Y. Du, A.L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 756-757;
(b) E.A. Maatta, Y. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8249-8250;
(c) D.M.-T. Chan, W.C. Fultz, W.A. Nugent, D.C. Roe, T.H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 251-253.
- [18] (a) M.B. Bakir, P.E. Fanwick, R.A. Walton, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2016-2017;
(b) L.F. Rhodes, L.M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2692-2695;
(c) S.H. Han, G.L. Geoffroy, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2331-2339.
- [19] (a) D. Mansuy, J.-P. Mahy, A. Dureault, G. Bedi, P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1161-1163;
(b) J.T. Groves, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2073-2074.
- [20] (a) D.W. Patrick, L.K. Truesdale, S.A. Biller, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2628-2638;
(b) A.O. Chong, K. Oshima, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3420-3426;
(c) K.B. Sharpless, D.W. Patrick, L.K. Truesdale, S.A. Biller, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2305-2307.
- [21] W.A. Hermann, N.W. Huber, P. Härter, M. Denk, F. Dyckhof, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 117-118.
- [22] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 428-447.
- [23] (a) E. Herranz, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2544-2548;
(b) P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8729-8731.
- [24] (a) C.C. Cummins, S.M. Baxter, P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731-8733;
(b) C.C. Cummins, C.P. Schaller, G.D. van Duyne, P.T. Wolczanski, A.W.E. Chan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2985-2994;

- (c) C.H. Winter, P.H. Sheridan, M.J. Heeg, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1962-1964;
(d) P.J. Walsh, A.M. Baranger, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1708-1719.
- [25] (a) M.P. Coles, V.C. Gibson, *Polym. Bull.* **1994**, 33, 529-533;
(b) D.M. Antonelli, A. Leins, J.M. Stryker, *Organometallics* **1997**, 16, 2500-2502;
(c) M.P. Coles, C.I. Dalby, V.C. Gibson, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1709-1711.
- [26] (a) T.S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 104-124;
(b) N. Hu, G. Nie, Z. Jin, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 377, 137-143;
(c) E. Hey-Hawkins, G.-G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1991**, 46, 621-624;
(d) C. Roger, M.-J. Tudoret, V. Guerchais, C. Lapinte, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 365, 347-350.
- [27] (a) D.H. Gibson, F.U. Ahmed, K.R. Phillips, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 218, 325-336;
(b) U. Behrens, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, 179-182;
(c) P. Braunstein, R. Bender, J.-M. Jud, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 341-350.
- [28] J.A. Gladysz, G.M. Williams, W. Tam, D.L. Johnson, D.W. Parker, J.C. Selover, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 553-558.
- [29] (a) A.E. Stiegman, Jr., D.R. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2944-2945;
(b) A.E. Stiegman, Jr., D.R. Tyler, *J. Photochem.* **1984**, 24, 311-314.
- [30] (a) R.G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1827-1836;
(b) T.-L. Ho, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 1-111.
- [31] (a) J. Sundermeyer, D. Runge, J.S. Field, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 679-682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 678-681;
(b) J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1328-1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1255-1257;
(c) C.P. Casey, R.F. Jordan, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 665-667;
(d) C.P. Casey, R.F. Jordan, A.L. Rheingold, *Organometallics* **1984**, 3, 504-506.
- [32] D.H. Berry, J.E. Bercaw, A.J. Jircitano, K.B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4712-4715.
- [33] E.O. Fischer, W. Hafner, H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 282, 47-62.
- [34] (a) H.R.H. Patil, W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1401-1405;

- (b) R.E.J. Bichler, M.R. Booth, H.C. Clark, *Inorg. Synth.*, Vol. XII, (Hrsg.: R.W. Parry), McGraw-Hill, New York, **1970**, 63-67.
- [35] (a) Für $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ -Fragment: S.B. Fergusson, L.J. Sanderson, A. Shackleton, M.C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 83, L45-L47;
(b) T.A. Shackleton, S.C. Mackie, S.B. Fergusson, L.J. Johnston, M.C. Baird, *Organometallics* **1990**, 9, 2248-2253.
- [36] E.J. Moore, J.M. Sullivan, J.R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2257-2263.
- [37] Für $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ -Fragment: W. Angerer, K. Fiederling, G. Grötsch, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3947-3950.
- [38] (a) Für $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ -Fragment: C. Lapinte, D. Astruc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 430-431;
(b) C. Lapinte, D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1988**, 7, 1683-1691;
(c) D.A. Brown, W.K. Glass, M. Turkinbeid, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 89, L47-L48.
- [39] M.L.H. Green, P.J. Knowles, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1973**, 989-991.
- [40] B.R. Francis, M.L.H. Green, T. Luong-thi, G.A. Moser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1339-1345.
- [41] M. Berry, N.J. Cooper, M.L.H. Green, S.J. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 29-40.
- [42] (a) A.A. Danopoulos, D.M. Hankin, G. Wilkinson, S.M. Cafferkey, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *Polyhedron* **1997**, 16, 3879-3892.
(b) D.L. Morrison, P.M. Rodgers, Y.-W. Chao, M.A. Bruck, C. Grittini, T.L. Tajima, S.J. Alexander, A.L. Rheingold, D.E. Wigley, *Organometallics* **1995**, 14, 2435-2446.
- [43] (a) A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 869-898;
(b) D.L. Morrison, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2610-2616;
(c) D.L. Morrison, D.E. Wigley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 79-80.
- [44] A.A. Danopoulos, C.J. Longley, G. Wilkinson, B. Hussain, M.B. Hursthouse, *Polyhedron* **1989**, 8, 2657-2670.
- [45] (a) S. Schmidt, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1993**;
(b) S. Schmidt, *Dissertation*, Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- [46] (a) U. Radius, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1994**;
(b) U. Radius, J. Sundermeyer, C. Burschka, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2379-2384;
(c) U. Radius, J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2183-2186.

- [47] D.S. Williams, J.T. Anhaus, M.H. Schofield, R.R. Schrock, W.M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5481-5483.
- [48] (a) A.K. Burrell, D.L. Clark, P.L. Gordon, A.P. Sattelberger, J.C. Bryan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3813-3821;
(b) J.C. Bryan, A.K. Burrell, *persönliche Mitteilungen von D.E. Wigley an A.K. Burrell*.
- [49] (a) J.C. Bryan, A.K. Burrell, M.M. Miller, W.H. Smith, C.J. Burns, A.P. Sattelberger, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1769-1777;
(b) M.T. Benson, J.C. Bryan, A.K. Burrell, T.C. Cundari, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2348-2355.
- [50] A.K. Burrell, J.C. Bryan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 85-86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 94-95.
- [51] V.C. Gibson, T.P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2293-2298.
- [52] G. Wahl, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1994**.
- [53] J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1977-1979.
- [54] S.R. Huber, T.C. Baldwin, D.E. Wigley, *Organometallics* **1993**, *12*, 91-97.
- [55] K. Korn, *Dissertation*, Universität Marburg, **1999**.
- [56] (a) Chr. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1991**;
(b) J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**;
(c) S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1995**, *14*, 4512-4512.
- [57] M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth & Co, London, **1987**.
- [58] D. Runge, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1997**.
- [59] (a) K.A. Jørgensen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1521-1522;
(b) J.T. Anhaus, T.P. Kee, M.H. Schofield, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1642-1643;
(c) G. Parkin, A. van Asselt, D.J. Leahy, L. Winnery, N.G. Hua, R.W. Quan, L.M. Henling, W.P. Schaefer, B.D. Santarsiero, J.E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 82-85;
(d) P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *Organometallics* **1995**, *14*, 2435-2446.
(e) A. Bell, W. Clegg, P.W. Dyer, M.R. J. Elsegood, V.C. Gibson, E.L. Marshall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2247-2248.
(f) A. Diefenbach, F.M. Bickelhaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 892-900.

-
- [60] G.A. Carriedo, D. Hodgson, J.A.K. Howard, K. Marsden, F.G.A. Stone, M.J. Went, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1006-1008.
- [61] S. Seebald, G. Kickelbick, F. Möller, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1131-1142.
- [62] D.J. Darensbourg, C.G. Bauch, J.H. Reibenspies, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4203-4207.
- [63] (a) G. Parkin, R.E. Marsh, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3262-3264;
(b) G. Parkin, J.E. Bercaw, *Polyhedron* **1988**, 7, 2053-2082.
- [64] P.C. Ray, C.S. Sen, *J. Indian Chem. Soc.* **1930**, 7, 67.
- [65] (a) H. Schmidbaur, R. Franke, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2985-2997;
(b) K.C. Dash, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 1221-1225;
(c) H. Schmidbaur, B. Brachthäuser, O. Steigelmann, H. Beruda, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2705-2710;
(d) K. Angermaier, E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 371-376;
(e) A. Bauer, N.W. Mitzel, A. Schier, D.W.H. Rankin, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 323-328.
- [66] J.B. Wilford, H.M. Powell, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 8-15.
- [67] (a) H.P. Kim, R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5154-5158;
(b) V.G. Albano, L. Busetto, M.C. Cassani, P. Sabatino, A. Schmitz, V. Zanotti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2087-2093;
(c) J. Lin, C.C. Yu, C.H. Lo, S.Y. Wang, T.Y.R. Tsai, M.M. Chen, Y.S. Wen, K.J. Lin, *Organometallics* **1996**, 15, 2132-2136.
- [68] J. Fletcher, G. Hogarth, D.A. Tocher, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 345-352.
- [69] M.L.H. Green, F. Hogarth, P.C. Konidaris, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3781-3792.
- [70] (a) Y. Park, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 781-783;
(b) W. Hirpo, S. Dhingra, A.C. Sutorik, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1597-1599;
(c) C.X. Qiu, I. Shih, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, 38, 409-417.
- [71] (a) H. Rakoczy, M. Schollenberger, B. Nuber, M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 467, 217-222;
(b) H.B. Abrahamson, H. Marxen, *Organometallics* **1993**, 12, 2835-2840;
(c) P.J. Bonasia, D.E. Gindelberger, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5126-5131;

- (d) P.J. Bonasia, G.P. Mitchell, F.J. Hollander, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1797-1802;
- (e) I. Wagner, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 395, C23-C25.
- [72] (a) H.J. Gysling, *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, (Hrsg. S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1986**, 741-754;
- (b) J. Grobe, R. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 522, 159-170.
- [73] (a) W. Eikens, C. Kienitz, P.G. Jones, C. Thöne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3329-3330;
- (b) W. Eikens, S. Jäger, P.G. Jones, J. Laube, C. Thöne, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1275-1279.
- [74] P.M. Treichel, P.C. Nakagaki, *Organometallics* **1986**, 5, 711-716.
- [75] (a) W.P. Jackson, *Synlett* **1990**, 9, 536.
- (b) C.J. Tanatar, *Russian Phys. Chem. Soc.* **1906**, 40, 376.
- [76] G. Olah, T.D. Ernst, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1204-1206.
- [77] S. Matsubara, K. Takai, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2029-2032.
- [78] C. Jost, *Dissertation*, Universität Marburg, in Vorbereitung.
- [79] (a) M. Taddei, A. Ricci, *Synthesis* **1986**, 633-635;
- (b) L. Camici, P. Dembech, A. Ricci, G. Seconi, M. Taddei, *Tetrahedron* **1988**, 44, 4197-4206.
- [80] H.-W. Lam, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1477-1482.
- [81] M.S. Rau, C.M. Kretz, G.L. Geoffroy, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, *Organometallics* **1994**, 13, 1624-1634.
- [82] E.F. Eppley, P.T. Wolczanski, G.D. Van Dyne, *Angew. Chem* **1991**, 103, 616-617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 584-585.
- [83] A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 907-915.
- [84] (a) E. Schweda, K.D. Scherfise, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 528, 117-124;
- (b) J.D. Lichtenhan, S.C. Critchlow, N.M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 439-442.
- [85] G. Proulx, R.G. Bergman, *Organometallics* **1996**, 15, 684-692.
- [86] T.A. Hanna, A.M. Baranger, R.G. Bergman, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 693-696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 653-655.
- [87] M.D. Curtis, J.J. D'Errico, W.M. Butler, *Organometallics* **1987**, 6, 2151-2157.

-
- [88] K. Burgess, F.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2085-2092.
- [89] M. Barz, E. Herdtweck, W.R. Thiel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2380-2383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2262-2264.
- [90] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [91] J.H. Osborne, A.L. Rheingold, W.C. Troglor, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7945-7952.
- [92] M.H. Chisholm, F.A. Cotton, M. Extine, B.R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4477-4485.
- [93] K.W. Chiu, R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2088-2097.
- [94] J.D. Korp, I. Bernal, J.L. Mills, H.T. Weaver, Jr., *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *75*, 173-178.
- [95] A.A. Danopoulos, C. Redshaw, A. Vaniche, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1061-1071.
- [96] Auszug aus: U.Radius, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1994**, Kapitel 2: Extended Hückel-MO-Berechnung von $[\{\text{Mo}(\text{NH})(\mu\text{-NH})(\text{CH}_3)\}_2]$ durchgeführt von P.Mountford (Oxford, Nottingham).
- [97] S.-Y. S. Wang, D.D. VanderLende, K.A. Abboud, J.M. Boncella, *Organometallics* **1998**, *17*, 2628-2635.
- [98] B. Schwarze, W. Milius, W. Schnick, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 701-704.
- [99] A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 896-897.
- [100] M.H. Chisholm, I.P. Parkin, W.E. Streib, K.S. Folting, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2309-2316.
- [101] J. Pietsch, L. Dahlenburg, A. Wolski, H. Berke, I.L. Eremenko, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *495*, 113-125.
- [102] P.A. Bates, A.J. Nielson, J.M. Waters, *Polyhedron* **1985**, *4*, 999-1005.
- [103] N.A. Obaidi, T.A. Hamor, Ch.J. Jones, J.A. McCleverty, K. Paxton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1063-1069.
- [104] D.J. Darensbourg, K.K. Klausmeyer, J.H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1535-1539.
- [105] R.G. Pearson, P.E. Figodore, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1541-1547.

- [106] W.P. Griffith, *Adv. Organomet. Chem.*, Vol.7, (Hrsg.: F.G.A. Stone, R. West), Academic Press, **1968**, 211-239.
- [107] R. Guilard, C. Lecomte, K.M. Kadish, *Structure and Bonding* **1987**, 64, 205-268.
- [108] H.G. Alt, H.E. Engelhardt, W. Kläui, A. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 317-327.
- [109] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, 193-197.
- [110] A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2111-2123.
- [111] W.A. Howard, T.M. Truka, M. Waters, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 95-121.
- [112] (a) Y. Yamada, T. Yamamoto, M. Okawara, *Chem. Lett.* **1975**, 361-362.
(b) R.E. White, M.-B. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 106, 4922-4926.
- [113] (a) D.A. Evans, K.A. Woerpel, M.M. Hinman, M.M. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 726-728;
(b) D.A. Evans, M.M. Paul, M.T. Bilodeau, B.A. Anderson, D.M. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5328-5329.
- [114] (a) Z. Li, K.R. Conser, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5326-5327;
(b) W. Zhang, N.H. Lee, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 425-426.
- [115] (a) K. Noda, N. Hosoya, R. Irie, Y. Ito, T. Katsuki, *Synlett* **1993**, 469-471;
(b) H. Nishikori, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9745-9748.
- [116] U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 77-83.
- [117] (a) G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 209-211;
(b) E.O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, 10b, 140-143.
- [118] J.J. Turner, M. Poliakoff, M.A. Healy, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 787-794.
- [119] G. Thoma, B. Giese, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2907-2910.
- [120] J. Bashkin, M.L.H. Green, M.L. Poveda, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2485-2494.
- [121] M. del C. Berral, M.L.H. Green, R. Jimenez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2495-2498.
- [122] T. Cuenca, W.A. Herrmann, T.V. Ashworth, *Organometallics* **1986**, 5, 2514-2516.
- [123] M.L.H. Green, G. Hogarth, P.C. Konidaris, P. Mountford, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, C9-C15.
- [124] (a) G.D. Forster, G. Hogarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2539-2540;
(b) G.D. Forster, G. Hogarth, *Polyhedron* **1995**, 14, 1401-1403.

-
- [125] A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2111-2123.
- [126] K. Korth, *Dissertation*, Universität Marburg, **1999**.
- [127] (a) T. Madach, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1301-1303;
(b) S.P. Nolan, R. Lopez de la Vega, S.L. Mukerjee, A.A. Gonzalez, K. Zhang, C.D. Hoff, *Polyhedron* **1988**, 7, 1491-1498.
- [128] S. Baral, F.A. Cotton, W.H. Ilsley, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1644-1650.
- [129] H. Bürger, O. Smrekar, U. Wannagat, *Mh. Chem.* **1964**, 95, 292-302.
- [130] F. Becker, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 51, C9-C10.
- [131] A.-F. Shihada, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 408, 9-14.
- [132] (a) J. de With, A.D. Horton, A.G. Orpen, *Organometallics* **1993**, 12, 1493-1496;
(b) J. de With, A.D. Horton, A.G. Orpen, *Organometallics* **1990**, 9, 2207-2009;
(c) S.C. Critchlow, M.E. Lerchen, R.C. Smith, N.M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8071-8075.
- [133] (a) N. Wiberg, H.-W. Häring, U. Schubert, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 599-603.
- [134] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 1806-1813.
- [135] (a) N. Wiberg, H.-W. Häring, O. Schieda, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 383-384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 386-387;
(b) M. Veith, *Angew. Chem.* **1978**, 88, 384-385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 387-388;
(c) N. Wiberg, H.-W. Häring, G. Huttner, P. Friedrich, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2708-2715.
- [136] J. R. Dilworth, S.J. Harrison, R.A. Henderson, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 176-177.
- [137] C.M. Jones, M.E. Lerchen, C.J. Church, B.M. Schomber, N.M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1679-1682.
- [138] J. Sundermeyer, J. Putterlik, M. Foth, J.S. Field, N. Ramesar, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1201-1212.
- [139] S. Schmidt, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 127-138.
- [140] D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, A.J. Nielson, G.B. Chota Vuru, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1069-1072.
- [141] A. Antinolo, A. Otero, F. Urbanos, S. Garcia-Blanco, S. Martinez-Carrera, J. Sanz-Aparicio, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 25-34.

- [142] N.J. Bailey, J.A. Cooper, H. Gailus, M.L.H. Green, J.T. James, M.A. Leech, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3579-3584.
- [143] H.C.L. Abbenhuis, N. Feiken, D.M. Grove, J.T.B.H. Jastrzebski, H. Kooijman, P. van der Sluis, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9773-9781.
- [144] D.C. Bradley, I.M. Thomas, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 449-454.
- [145] (a) D.C. Bradley, I.M. Thomas, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 225-226;
(b) D.C. Bradley, I.M. Thomas, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1355-1360;
(c) D.C. Bradley, M.H. Gitlitz, *J. Chem. Soc.(A)* **1969**, 980-984.
- [146] T.C. Baldwin, S.R. Huber, M.A. Bruck, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5682-5686.
- [147] A.J. Nielson, *Polyhedron* **1988**, *7*, 67-75.
- [148] (a) T.C. Jones, A.J. Nielson, C.E.F. Rickard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 205-206;
(b) P.A. Bates, A.J. Nielson, J.M. Waters, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1391-1401.
- [149] M. Foth, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1993**.
- [150] Y.-W. Chao, P.A. Wexler, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3860-3868.
- [151] A.M. Cardoso, R.J.H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156-1160.
- [152] (a) J. de la Mata, R. Fandos, M. Gomez, P. Gomez-Sal, S. Martinez-Carrera, P. Royo, *Organometallics* **1990**, *9*, 2846-2850;
(b) T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **1988**, *7*, 2266-2273.
- [153] D.M. Antonelli, M.L.H. Green, P. Mountford, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, C4-C8.
- [154] D.M. Antonelli, W.P. Schaefer, G. Parkin, J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 213-220.
- [155] (a) W.A. Herrmann, W. Baratta, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 445-460;
(b) L. Djakovitch, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 71-78.
- [156] A. Antinolo, M. Martinez-Ripoll, Y. Mugnier, A. Otero, S. Prashar, A.M. Rodriguez, *Organometallics* **1996**, *15*, 3241-3243.
- [157] N.J. Bailey, M.L.H. Green, M.A. Leech, J.F. Saunders, H.M. Tidswell, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 111-118.

-
- [158] R. Gschwind, *persönliche Mitteilungen*, Universität Marburg.
- [159] S. Trofimenko, *Progr. Inorg. Chem.*, Vol. 34, (Hrsg.: S.J. Lippard), Wiley, New York, **1986**, 115-210.
- [160] J.M. Boncella, M.L. Cajigal, A.S. Gamble, K.A. Abboud, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2071-2078.
- [161] K. Mashima, T. Oshiki, K. Tani, *Organometallics* **1997**, *16*, 2760-2762.
- [162] D.L. Reger, C.A. Swift, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 349-354.
- [163] J.M. Boncella, M.L. Cajigal, A.S. Gamble, K.A. Abboud, *Organometallics* **1996**, *15*, 1905-1912.
- [164] R.D. Rogers, R. Vann Bynum, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5238-5239.
- [165] (a) W.A. Herrmann, G. Weichsbaumer, R.A. Fisher, H. Herdtweck, J. Okuda, D.W. Marz, *Organometallics* **1990**, *9*, 489-490;
(b) A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 181-182.
- [166] M.L.H. Green, D.M. Michaelidou, P. Mountford, A.G. Suarez, L.-L. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1593-1597.
- [167] M.L.H. Green, L.-L. Wong, A. Sella, *Organometallics* **1992**, *11*, 2660-2668.
- [168] A.N. Chernega, M.L.H. Green, A.G. Suarez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3031-3034.
- [169] B. Bogdanovic`, S.-T. Liao, K. Schlichte, U. Westeppe, *Organometallic Syntheses*, Vol.4, (Hrsg.: K. Eisch), Elsevier Science Publishers B.V., **1988**, 410-413.
- [170] (a) C. Zybilla, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1989**, *37*, 248-254;
(b) C. Zybilla, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 683-684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 669-670;
(c) C. Zybilla, G. Müller, *Organometallics* **1988**, *7*, 1368-1372.
- [171] C. Zybilla, D.L. Wilkinson, C. Leis, G. Müller, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 206-207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 203-204.
- [172] J. Su, X.-W. Li, R.C. Crittendon, C.F. Campana, G.H. Robinson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4511-4513.
- [173] F.A. Cotton, X. Feng, *Organometallics* **1998**, *17*, 128-130.
- [174] R.A. Fischer, M.M. Schulte, J. Weiss, L. Zsolnai, A. Jakobi, G. Huttner, G. Frenking, C. Boehme, S.F. Vyboishchikov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1237-1248.
- [175] D.L. Reger, S.S. Mason, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, F.P. Arnold, *Organometallics* **1994**, *13*, 5049-5053.

- [176] J.W. van Hal, L.B. Alemany, K.H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3152-3159.
- [177] R.D. Ernst, T.J. Marks, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1477-1484.
- [178] J. Abys, W.M. Risen, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1981**, 204, C5-C9.
- [179] U. Radius, R. Hoffmann, *EHMO-Rechnungen an* $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{tBuN})_2\text{WFe}(\text{CO})_4]$, Universität Ithaca, **1996**.
- [180] L. Busetto, J.C. Jeffery, R.M. Mills, F.G.A. Stone, M.J. Went, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 101-109.
- [181] J. Hein, J.C. Jeffery, F. Marken, F.G.A. Stone, *Polyhedron* **1987**, 2067-2071.
- [182] M. Green, J.A.K. Howard, A.P. James, A.N. de M. Jelfs, C.M. Nunn, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1623-1625.
- [183] J.H. Wengrovins, R.R. Schrock, M.R. Churchill, H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1739-1740.
- [184] M.D. Curtis, K.R. Han, W.M. Butler, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2096-2101.
- [185] H.-U. Reisacher, W.F. McNamara, E.N. Duesler, R.T. Paine, *Organometallics* **1997**, 16, 449-455.
- [186] A. Seigneurin, T. Makani, D.J. Jones, J. Roziere, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2111-2116.
- [187] S.N. Konchenko, A.V. Virovets, S.V. Tkachev, N.V. Podberezskaya, *Polyhedron* **1997**, 16, 707-712.
- [188] S.N. Konchenko, A.V. Virovets, S.V. Tkachev, V.I. Alekseev, N.V. Podberezskaya, *Polyhedron* **1996**, 15, 1221-1224.
- [189] P. Mathur, P. Sekar, C.V.V. Satyanarayana, M.F. Mahon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2173-2176.
- [190] P. Kircher, G. Huttner, B. Schiemenz, K. Heinze, L. Zsolnai, O. Walter, A. Jacobi, A. Driess, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 687-699.
- [191] M.J. McGlinchey, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1265.
- [192] (a) F.C.J.M. van Veggel, S. Harkema, M. Bos, W. Verboom, G.K. Woolthins, D.N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2351-2359;
(b) A.D. Frankland, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2435-2437.
- [193] C.E. Housmekerides, R.S. Pilato, G.L. Geoffroy, A.L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 563-566.
- [194] C.G. Kim, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1881-1882.

- [195] F. Cecconi, C.A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, C5-C9.
- [196] M. Schopf, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1997**.

TEIL B

KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

METALLORGANISCHER

VERBINDUNGEN

In diesem Teil der Arbeit werden 43 Kristallstrukturen und deren Lösung beschrieben. Die Einkristalle wurden im Rahmen der Promotionsarbeiten von Herrn Markus Schopf, Herrn Günter Wahl, Herrn Klaus Korn, Herrn Harald Wittmann, Herrn Karsten Korth, Herrn Jürgen Stephan und Herrn Volker Raab angefertigt.

DIE KRISTALLSTRUKTUREN METALLORGANISCHER VERBINDUNGEN SIND FOLGENDEN KAPITELN ZUGEHÖRIG:

KAPITEL I:

**IMIDO- UND OXO-KOMPLEXVERBINDUNGEN DES VANADIUMS, MOLYBDÄNS UND
WOLFRAMS**

(KRISTALLSTRUKTUREN VON K. KORN UND G. WAHL)

KAPITEL II:

**KOORDINATIONSCHEMIE VON PHOSPHOR- UND SCHWEFELYLIDEN AN ELEKTRONENARMEN
IMIDOKOMPLEXEN**

(KRISTALLSTRUKTUREN VON M. SCHOPF, K. KORTH, J. STEPHAN)

KAPITEL III:

**BISGUANIDIN-LIGAND-SUBSTITUIERTE KOMPLEXE DES MANGANS, EISENS, MOLYBDÄNS,
COBALTS, ZINKS UND KUPFERS**

(KRISTALLSTRUKTUREN VON H. WITTMANN UND V. RAAB)

INHALTSVERZEICHNIS

TEIL B

Seitenzahlen in Klammern beziehen sich auf die kristallographischen Daten im Anhang.

| | |
|---|----------|
| Allgemeine Vorbemerkungen / Erläuterungen zur Strukturbestimmung | 1 |
|---|----------|

KAPITEL I:

IMIDO- UND OXO-KOMPLEXVERBINDUNGEN DES VANADIUMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS (KRISTALLSTRUKTUREN VON K. KORN UND G. WAHL)

| | |
|---|-----------|
| 1 EINLEITUNG | 9 |
| 2 DISKUSSION DER KRISTALLSTRUKTURLÖSUNGEN | 11 |
| 2.1 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2]$ 1 | 11 (110) |
| 2.2 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_2t\text{Bu})(\text{PMe}_3)_2]$ 2 | 13 (112) |
| 2.3 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NBMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ 3 | 15 (114) |
| 2.4 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSi}i\text{Pr}_3)]$ 4 | 17 (116) |
| 2.5 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NGePh}_3)]$ 5 | 19 (129) |
| 2.6 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$ 6 | 21 (121) |
| 2.7 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ 7 | 23 (122) |
| 2.8 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)\}_2]$ 8 | 25 (124) |
| 2.9 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}_2]^+ \text{Cl}^-$ 9 | 27 (127) |
| 2.10 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ 10 | 30 (128) |
| 2.11 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{WO}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ 11 | 32 (130) |
| 2.12 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{NP}t\text{Bu}_3)_2]$ 12 | 37 (131) |
| 2.13 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2\{\text{OP}(i\text{Pr})_2(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\}]$ 13 | 39 (133) |
| 3 LITERATUR | 41 |

KAPITEL II:

KOORDINATIONSCHEMIE VON PHOSPHOR- UND SCHWEFELYLIDEN AN ELEKTRONENARMEN IMIDOKOMPLEXEN

(KRISTALLSTRUKTUREN VON M. SCHOPF, K. KORTH UND J. STEPHAN)

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | EINLEITUNG | 42 |
| 2 | DISKUSSION DER KRISTALLSTRUKTURLÖSUNGEN | 44 |
| 2.14 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{PPh}_3=\text{CHPh}]$ 14 | 44 (134) |
| 2.15 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{PPh}_3=\text{CHI}]$ 15 | 46 (135) |
| 2.16 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{PPh}_3=\text{CH}(\text{SiMe}_3)]$ 16 | 48 (136) |
| 2.17 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{PPh}_3=\text{CI}(\text{SiMe}_3)]$ 17 | 50 (137) |
| 2.18 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{PPh}_3=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2]$ 18 | 52 (138) |
| 2.19 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3(\text{CH-PPh}_3)]$ 19 | 54 (139) |
| 2.20 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{SiMeCl}_2)\text{-PPh}_3\}]$ 20 | 56 (141) |
| 2.21 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{I})\text{-PPh}_3\}]$ 21 | 58 (144) |
| 2.22 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{-PPh}_3\}]$ 22 | 60 (146) |
| 2.23 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3(\text{CH-PPh}_3) * \text{CuI}]$ 23 | 62 (149) |
| 2.24 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{CO-NHtBu})\text{-PPh}_3\}]$ 24 | 64 (152) |
| 2.25 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{CPh}_2\text{C}(\text{O})\text{CH-PPh}_3\}]$ 25 | 66 (155) |
| 2.26 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{SC}(\text{S})\text{CH-PPh}_3\}]$ 26 | 68 (157) |
| 2.27 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{CH-S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2\}]$ 27 | 70 (159) |
| 2.28 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CH-PPh}_3)_3]$ 28 | 72 (161) |
| 2.29 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Ta}(\text{NtBu})\{(\text{CH-PPh}_3)(\eta^2(\text{C,C})\text{:}\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2\text{-CH}_2)_2\}]$ 29 | 74 (166) |
| 2.30 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{CpTiCl}_2(\text{CH-PPh}_3)]$ 30 | 76 (169) |
| 3 | LITERATUR | 78 |

KAPITEL III:

BISGUANIDIN-LIGAND-SUBSTITUIERTE KOMPLEXE DES MANGANS, EISENS, MOLYBDÄNS, COBALTS, ZINKS, UND KUPFERS

(KRISTALLSTRUKTUREN VON H. WITTMANN UND V. RAAB)

| | | |
|----------|--|----------------|
| 1 | EINLEITUNG | 79 |
| 2 | DISKUSSION DER KRISTALLSTRUKTURLÖSUNGEN | 81 |
| 2.31 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NHCH}_2]^{2+} 2\text{Cl}^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 31 .. | 81 (171) |
| 2.32 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}(\text{CH}_2)_2]_3\text{N}^{3+} 3(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-]$ 32 | 84 (172) |
| 2.33 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\}_2\text{NMe}\}\text{MnCl}_2]$ 33 ... | 87 (175) |
| 2.34 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\}_3\text{N}\}\text{MnCl}\text{Cl}]$ 34 | 89 (176) |
| 2.35 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-1,2-(N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\}\text{MnCl}_2]$ 35 | 91 (178) |
| 2.36 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{\kappa^3\text{-2,6-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{MnCl}_2]$ 36 | 93 (179) |
| 2.37 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{\kappa^2\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ 37 | 95 (181) |
| 2.38 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{\kappa^2\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)\text{CMe}((\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\}\text{ZnCl}_2]$ 38 | 97 (183) |
| 2.39 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{\kappa^3\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_3\text{N}\}\text{Zn}\{\text{NCMe}\}(\text{ClO}_4)_2]$ 39 | 99 (185) |
| 2.40 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\}_3\text{NMe}\}\text{CoCl}_2]$ 40 | 101 (186) |
| 2.41 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}\}\text{CoCl}\text{Cl}]$ 41 | 103 (188) |
| 2.42 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{\kappa^3\text{-2,6-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{FeCl}_2]$ 42 | 105 (189) |
| 2.43 | KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-1,2-(N}(\text{CuCl})=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\}_2\text{Cu}]^+[\text{CuCl}_2]^-$ 43 | 107 (190) |
| 3 | LITERATUR | 109 |
| | ANHANG | 110-191 |

ERLÄUTERUNGEN ZUR STRUKTURBESTIMMUNG^[1]

VORBEMERKUNGEN

In diesem Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen von 44 organischen sowie metallorganischen Verbindungen diskutiert. Sämtliche Einkristalle wurden von Mitarbeitern der eigenen Arbeitsgruppe gezogen und sind Bestandteil von Promotionsarbeiten.

Die Diskussion der Röntgenstrukturanalysen ist in 3 Kapitel unterteilt. Zu Beginn jedes Kapitels wird eine kurze Einleitung in das chemische Umfeld der kristallographisch untersuchten Verbindungen gegeben. Danach werden ausschließlich die kristallographischen Daten der Verbindungen sowie die Besonderheiten bei der Strukturlösung der Verbindungen diskutiert. Im Anschluß an die Kristallstrukturdiskussion werden im Anhang die vollständigen Tabellen der Positionsparameter und der Temperaturfaktoren aller Atome der vorgestellten Verbindungen aufgelistet.

Alle aufgeführten Moleküldarstellungen sind als „ball and stick“-Modelle mit dem Programm SCHAKAL^[2] sowie „ORTEP“-Plots mit dem Programm XPW^[3] erstellt worden.

Beim Vergleich gemessener Bindungslängen von C-C, C-N und C-O-Einfachbindungen ist keine gesonderte Literatur angegeben. Es sei hier auf die *International Tables* verwiesen.^[4]

PROBENVORBEREITUNG

Unter einem Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren wurden Einkristalle ausgewählt, die optisch frei von Ver- bzw. Aufwachsungen und Sprüngen waren und im polarisierten Licht einheitlich auslöschten. Sämtliche vermessenen Kristalle waren luftempfindlich und wurden unter inertem perfluoriertem Öl ausgesucht, an die Spitze eines Glasfadens geklebt, der einheitlich auf einem Goniometerkopf befestigt war und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit κ -Geometrie (Steuerung durch AXP 3000-Rechner unter Verwendung des Programms CAD4-EXPRESS^[5]), auf einem nach gleichem Prinzip funktionierenden P4-Diffraktometer der Firma Siemens (Computersteuerung mittels XSCANS^[6]) oder auf einem Flächendetektor IPDS der Firma Stoe (Computersteuerung

mittels Stoe-Software^[7]) montiert. Bei laufender Kühleinheit erfolgte die Zentrierung und Messung der Kristalle. Bei tiefen Temperaturen verglast das Öl und bildet einen Schutzfilm um den Kristall.^[8] Alle Messungen wurden mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt, die mit Hilfe eines Graphitkristalls monochromatisiert und im Fall starker Reflexe durch einen Zirkonfilter abgeschwächt wurde.

BESTIMMUNG DER ZELLKONSTANTEN

Die Zellkonstanten wurden zunächst durch Zentrierung von 25 mit einer automatischen Suchroutine lokalisierten Reflexen bestimmt. Die vom Gerät vorgeschlagene reduzierte Zelle wurde anschließend in die zugehörige konventionelle Zelle transformiert, die anhand von drei Rotationspositionen um die Kristallachsen hinsichtlich der Achsenlängen und der Lauesymmetrie überprüft wurde. Die endgültige akkurate Zelle wurde mit 25 zentrierten Reflexen (CAD4-Diffraktometer), ca. 40 Reflexen (Siemens P4-Diffraktometer) oder 5000 Reflexen (Stoe-IPDS) bei hohen 2θ -Winkeln ($2\theta > 20^\circ$) ermittelt und, im Fall der nicht-triklinen Kristallklassen mit festen 90° -Winkeln, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Zur Überprüfung der Kristallqualität wurde von diesen Reflexen mittels mehrerer ω -scans ein Reflexprofil erstellt.

DATENSAMMLUNG

Intensitätsmessungen wurden in Abhängigkeit von den Reflexprofilen im ω - oder $\omega/2\theta$ -scan-Modus gemessen. Der zu messende 2θ -Bereich wurde mit $3.5 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ gewählt.

Tabelle 1: Meßbereiche nach Kristallklassen.

| Kristallklasse | gemessener Teil der Kugel | gemessene Indices |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| triklin | 1/2 | + h, \pm k, \pm l |
| monoklin | 1/4 | + h, +k, \pm l |
| orthorhombisch | 1/8 | + h, + k, + l |

Tabelle 2: Definition des ω -scan- und $\omega/2\theta$ -scan-Modus.

| | |
|------------------------------|--|
| ω -scan-Modus | Detektor steht auf einem festen Reflexionswinkel, während der Kristall kontinuierlich durch die Reflexstellung gedreht wird. |
| $\omega/2\theta$ -scan-Modus | Es wird um $\Delta\omega$ mit dem ω -Kreis auf $\frac{1}{2}\Delta\omega$ und mit dem $\Delta\theta$ -Kreis um $\Delta\omega$ vor die berechnete Position gefahren. Dabei wird synchron der ω -Kreis um $\Delta\omega$, der θ -Kreis um $2\Delta\omega$ gedreht. Die Scanbreite wird so groß gewählt, daß rechts und links des Reflexes (<i>background-peak-background</i> -(bpb)-Methode) die Untergrund-intensität in einem Bereich von 25% ober- und unterhalb der ω -scan-Weite ermittelt und in die Korrektur einbezogen wird. |

Die scan-Geschwindigkeit variierte im bpb-Verfahren in Abhängigkeit des jeweiligen Reflexes von der zu messenden Intensität bis maximal 30 sec./Reflex.

Zur Überprüfung der Stabilität des Kristalls wurden 2 bzw. 3 starke Kontrollreflexe (CAD4- bzw. SiemensP4-Diffraktometer) ausgewählt und im Abstand von 200 gemessenen Reflexen (Orientierungskontrolle) und aller 120 min (Intensitätskontrolle) gemessen. Die korrekte Orientierung wurde gegebenenfalls durch Veränderung der Orientierungsmatrix wiederhergestellt. Bei Messungen auf dem Flächendetektorsystem IPDS werden Orientierungs- und Intensitätskontrollen bei der Integration durchgeführt.

Im Anschluß an die Intensitätsmessung wurden mit dem Programm HITHETA^[9] bzw. XHITH^[10] 25 (CAD4-Diffraktometer) oder ca. 40 Reflexe (Siemens P4-Diffraktometer) mit möglichst hohem Beugungswinkel aus dem Meßprotokoll ausgesucht. Für Messungen auf dem IPDS-Flächendetektorsystems werden 5000 intensive Reflexe mit Hilfe des Programms Stoe-SELECT^[11] ausgesucht. Diese Reflexe werden zentriert, die Beugungswinkel im positiven und negativen θ -Bereich vermessen und die Elementarzelle mit dem Programm CELDIM^[12] unter Vorgabe des Kristallsystems verfeinert.

Für die empirische Absorptionskorrektur wurden 9 Reflexe mit möglichst hohem χ -Winkel, hoher Intensität und guter Verteilung über den reziproken Raum unter Zuhilfenahme der Programme CHI90^[13] bzw. XCHI90^[14] ermittelt und bei unterschiedlichen ψ -Werten von 0 - 360° in 10°-Schritten vermessen. Die Absorptionskorrektur an Kristallen, die auf dem IPDS-Flächendetektor vermessen wurden, wurde numerisch mit Hilfe des Stoe-Programms FACEIT^[15] durchgeführt.

DATENREDUKTION

Die gemessenen Reflexintensitäten wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur mit Hilfe des Programms XCAD4^[16] (CAD4-Diffraktometer), mit Hilfe des Menüs REDUCE im Programm XSCANS^[17] (Siemens P4-Diffraktometer) und INTEGRATE^[18] (IPDS-Stoe) in quadrierte Strukturfaktoren F_o^2 umgerechnet. Die so erhaltenen Datensätze wurden, soweit erforderlich, einer Zerfallskorrektur sowie einer empirischen Absorptionskorrektur durch Verwendung der in den ψ -scans erhaltenen Werte unterworfen.

STRUKTURLÖSUNG UND -VERFEINERUNG

Anhand der Auslöschungsbedingungen wurde mit Hilfe des Programms XPREP^[19] die Raumgruppe bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte entweder mit Direkten Methoden oder Patterson-Methode (Programm SHELXS-97^[20]) oder SIR-97^[21]. Nach Erhalt der Schweratompositionen wurden die Lagen der übrigen Atome durch sukzessive Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt und unter Verwendung der Atomformfaktoren für ungeladene Atome^[22] mit dem Programm SHELXL97^[23] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert [Full Matrix Least Squares].

Definition der zu minimalisierenden Fehlerquadratsummen:

$$\sum_{h,k,l} w(\Delta_2)^2 = \sum_{h,k,l} w'(F_o^2 - F_c^2)^2 = \text{Min.}$$

w = Gewichtung

Dabei wurden, soweit nicht anders angegeben, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome zugrunde gelegt. Bei der Berechnung der Strukturfaktoren F_c wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt^[24], wobei für $\Delta f''$ (Imaginärteil) die Werte von Cromer^[25] verwendet wurden.

Die Positionen der Wasserstoffatome wurden, falls nicht anders angegeben, nach idealer Geometrie berechnet und entweder nach dem Riding-Modell oder mit festgelegten Positionsparametern in die Berechnung der F_c -Werte einbezogen. Dabei wurden die durch die HFIX-Anweisung innerhalb von SHELXL-97 vorgegebenen Element-H-Bindungslängen verwendet [R_3C-H : 0.98; R_2CH_2 : 0.97; RCH_3 : 0.96 Å, $C_{\text{Aromat}}H$: 0.93 Å].

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration im Falle von chiralen Molekülen und entsprechender azentrischer Raumgruppe erfolgte sowohl durch Verfeinerung beider Enantiomere unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion, wobei bei einem Unterschied in den R-Werten von mehr als 0.5 % jenes mit dem niedrigeren R-Wert als das im Kristall vorliegende angesehen wurde, als auch durch Auswertung des Flack-x-Parameters.^[26]

Die Berechnungen der Standardabweichungen von Bindungslängen und -winkeln erfolgte in allen Fällen ausgehend von der Covarianz-Matrix.

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket SHELXL-97/(PC) auf einem Personal Computer (Betriebssystem Linux) durchgeführt.

Die Güte des Strukturmodells wird mit Hilfe der gewichteten und ungewichteten R-Werte beschrieben. In SHELXL-97 wird der gewichtete R-Wert $wR2$ gegen alle gemessenen unabhängigen Reflexe gemäß folgender Definition berechnet:

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^4}}$$

wobei:

F_o : beobachteter Strukturfaktor, F_c : berechneter Strukturfaktor, w : Gewichtung.

Um eine Gleichverteilung der Varianzen über alle Reflexklassen zu erzielen, wird in SHELXL-97 ein Gewichtungsschema gemäß folgender Definition verfeinert:

$$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$$

mit:

$$P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)^2}{3}$$

Dabei werden die Parameter a und b so verfeinert, daß für die *Goodness of Fit* (GooF) für alle Θ -Bereiche ein Wert möglichst nahe bei 1 erhalten wird. Die GooF ist durch folgende Formel definiert:

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(n - p)}}$$

wobei durch:

p = Zahl der verfeinerten Parameter, n = Zahl der Reflexe; Das Reflex/Daten-Verhältnis geht in diesen Gütefaktor ein.

Zum Vergleich mit anderen Verfeinerungsprogrammen, die gegen F_o verfeinern, wird von SHELXL-97 zusätzlich ein konventioneller R-Wert berechnet. Dabei werden nur die Reflexe F_o in die Rechnung einbezogen, deren Intensität $I > 2\sigma(I)$ ist. Der konventionelle R-Wert ist durch folgende Formel definiert.

$$R = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|}$$

Definition des äquivalenten Temperaturfaktors $U_{eq.}^{[27]}$:

$$U_{eq.} = 4/3 [a^2 \cdot U_{11} + b^2 \cdot U_{22} + c^2 \cdot U_{33} + ab \cdot \cos \gamma \cdot U_{12} + ac \cdot \cos \beta \cdot U_{13} + bc \cdot \cos \alpha \cdot U_{23}]$$

Definition des anisotropen Temperaturfaktors U :

$$U = \exp[-2\pi^2 \{ h^2 a^{*2} \cdot U_{11} + k^2 b^{*2} \cdot U_{22} + l^2 c^{*2} \cdot U_{33} \\ + 2hk \cdot a^* b^* \cdot U_{12} + 2hl \cdot a^* c^* \cdot U_{13} + 2kl \cdot b^* c^* \cdot U_{23} \}]$$

a^*, b^* und c^* sind die Zellkonstanten des reziproken Gitters

3 LITERATUR

- [1] Für eine ausführliche Einführung in die Kristallstrukturanalyse:
 - (a) C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography* (Hrsg.: C. Giacovazzo), University Press, Oxford, **1992**;
 - (b) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [2] E. Keller, SCHAKAL 92, *A Fortran Program for the Graphic Presentation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, **1992**.
- [3] XPW, SHELXTL-PLUS-Paket, *Program for the Graphic Presentation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Göttingen, **1996**.
- [4] *International Tables for X-Ray Crystallography*, (Hrsg.: C.H. McGillavry, G.D. Rieck, K. Lonsdale), Vol.III, 3. Auflage, Kynoch Press, Birmingham, **1969**, S. 270-276.
- [5] CAD4-EXPRESS, *Steuerungsprogramm für CAD4-Diffraktometer*, Enraf-Nonius, Delft **1992**.
- [6] XSCANS, *Steuerungsprogramme für Siemens-Diffraktometer*.
- [7] Stoe-Programmpaket
- [8] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171-178.
- [9] K. Harms, HITHETA, *Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem θ -Winkel zur Zellverfeinerung*, Marburg, **1991**.
- [10] S. Wocadlo, XHITH, *Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem θ -Winkel zur Zellverfeinerung*, Marburg, **1991**.
- [11] CELL, *Programm im Programmpaket des Stoe-IPDS-Flächendetektorsystems*, **1997**.
- [12] CELDIM, *Programm zur Verfeinerung von Zellkonstanten, Teil des CAD4-Steuerungsprogramms*, Marburg, **1991**.
- [13] K. Harms, CHI90, *Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem χ -Winkel für die empirische Absorptionskorrektur*, Marburg, **1991**.
- [14] S. Wocadlo, XCHI90, *Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem χ -Winkel für die empirische Absorptionskorrektur*, Marburg, **1990**.
- [15] FACEIT, *Programm im Programmpaket des Stoe-IPDS-Flächendetektorsystems*, **1997**.

-
- [16] G.M. Sheldrick, K. Harms, XCAD4, *Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten*, Göttingen, **1993**.
- [17] XSCANS, *Steuerungsprogramm für Siemens-Diffraktometer*.
- [18] INTEGRATE, *Programm im Programmpaket des Stoe-IPDS-Flächendetektorsystems*, **1997**.
- [19] XPREP, *Programm u.a. zur Raumgruppenbestimmung und Darstellung der Reflexe im reziproken Raum*, Teil des SHELXTL-PLUS-Paketes.
- [20] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Programm zur Kristallstrukturlösung*, Göttingen, **1997**.
- [21] SIR-97, *Programm zur Strukturlösung*
- [22] *International Tables for X-Ray Crystallography*, (Hrsg.: J.A. Ibers, W.C. Hamilton), Vol.4, Kynoch Press, Birmingham, **1974**, S.71-147.
- [23] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, *Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, **1997**.
- [24] J.A. Ibers, W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, 171, 781-782.
- [25] D.T. Cromer, *International Tables for X-Ray Crystallography*, (Hrsg.: J.A. Ibers, W.C. Hamilton), Vol.4, Kynoch Press, Birmingham, **1974**, S.148-151.
- [26] H.D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, A39, 876-881.
- [27] W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 609-610.

KAPITEL I:

IMIDO- UND OXO-KOMPLEXVERBINDUNGEN DES VANADIUMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

1 EINLEITUNG

Die Imidometallchemie ist ein intensiv bearbeiteter Schwerpunkt in der Chemie Stickstoffligand-substituierter metallorganischer Verbindungen.^[1] Ihre Entwicklung wurde vor allem durch das Potential von Imidokomplexen in katalytischen Prozessen vorangetrieben.^[2,3] Der industriellen Anwendung solcher Verbindungen in katalytischen Prozessen gehen jedoch ausführliche Studien der Grundlagenforschung voraus, die eine effiziente Synthese maßgeschneiderter Komplexe ermöglicht. Dabei sind Erkenntnisse zu den Bindungsprinzipien des Liganden unerlässlich. NMR-spektroskopische Untersuchungen können zwar Trends innerhalb einer Substanzklasse widerspiegeln, die Kristallstrukturanalyse stellt jedoch die beste Diskussionsgrundlage der Bindungsverhältnisse am Metallzentrum anhand der Bindungslängen und -winkel dar.

K. KORN beschäftigte sich in seiner Dissertation mit Heteroatom-substituierten Imido-komplexen $[M=N-E]$.^[4] Der Schwerpunkt der Arbeiten bestand in der Untersuchung der relativen Donorstärke dieser Ligandfunktion in Abhängigkeit vom Substituenten E. Komplexe mit dem Rest $E = -PR_3^+$, $-SO_2Ar$, $-CMe_3$, $-SiR_3$, $-BR_2$ der Metalle der Vanadium- und Chromtriade wurden synthetisiert und auf strukturelle Trends untersucht. Folgende Abbildung soll die Bindungssituation der einzelnen Liganden am Metallfragment $[M]$ widerspiegeln:

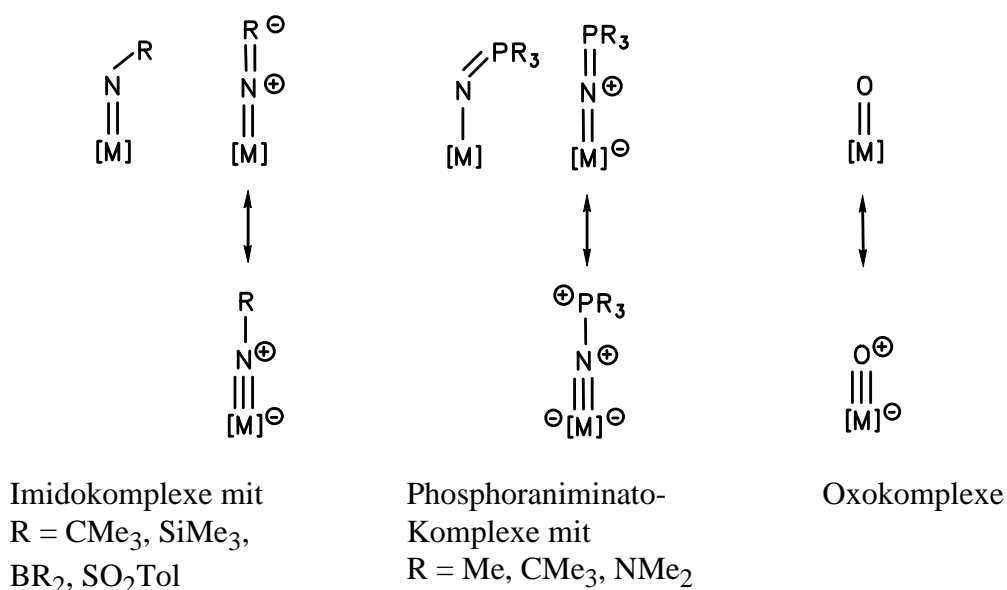
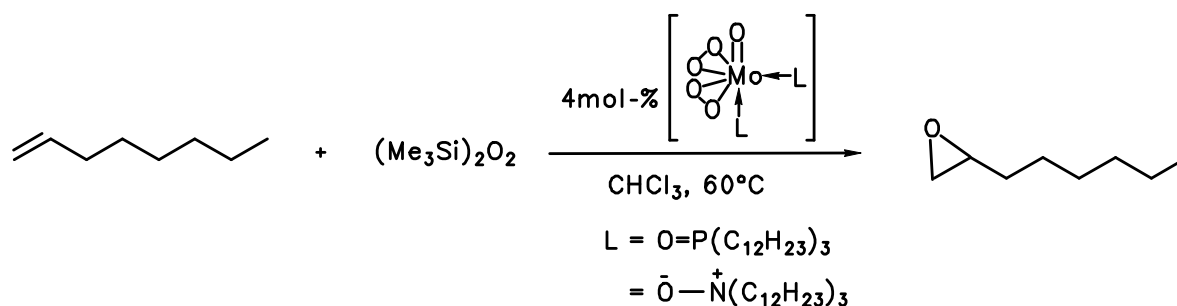


Abbildung 1: Bindungssituation der Liganden [NR]²⁻, [NPR₃]⁻ und [O]²⁻.

Der Imidoligand [NR]²⁻ ist isoelektronisch zum Oxo-Liganden.^[5] Mit der induktiv stark elektronenziehenden Sulfonylgruppe (-SO₂R) anstelle eines Organylrestes R am Imidostickstoffatom ist der Donorcharakter der Liganden [NR]²⁻ und [O]²⁻ annähernd gleich. Dies konnte durch ein ähnliches chemisches Verhalten von N-Sulfonylimido- und Oxokomplexen nachgewiesen werden. Die Kristallstrukturanalysen untermauern diese Erkenntnis.

Die Besonderheit des Imidoliganden ergibt sich aus der möglichen Variation des Substituenten R. Der Rest R stellt sowohl ein Regulativ für den Grad der sterischen Abschirmung am Metallzentrum sowie der elektronischen Absättigung der Verbindung dar.

Neben dem von K.KORN synthetisierten Wolfram-Oxokomplex wird ebenfalls ein von G. WAHL dargestellter Molybdän-Oxobis(peroxo)-Komplex erwähnt, der in der Epoxidation von Olefinen als Katalysator fungiert.^[6] Derartige Oxobis(peroxo)-Komplexe bilden mit terminalen Alkenen Epoxide. In Gegenwart von Oxidantien wie H₂O₂ oder (Me₃Si)₂O₂ entwickeln derartige Komplexe eine hohe katalytische Aktivität.^[6,7]



Die Diskussion der Bindungslängen und -winkel und deren Vergleich mit strukturverwandten, literaturbekannten Verbindungen bleibt den Kristallproduzenten in ihren Dissertationen^[4,6] vorbehalten. In dieser Arbeit werden die Daten und die Besonderheiten der Kristallstrukturlösungen der einzelnen Komplexe diskutiert.

2 DISKUSSION DER KRISTALLSTRUKTURLÖSUNGEN

2.1 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[W(NMes)_2(NSiMe_3)(PMe_3)_2]$ **1**^[4]

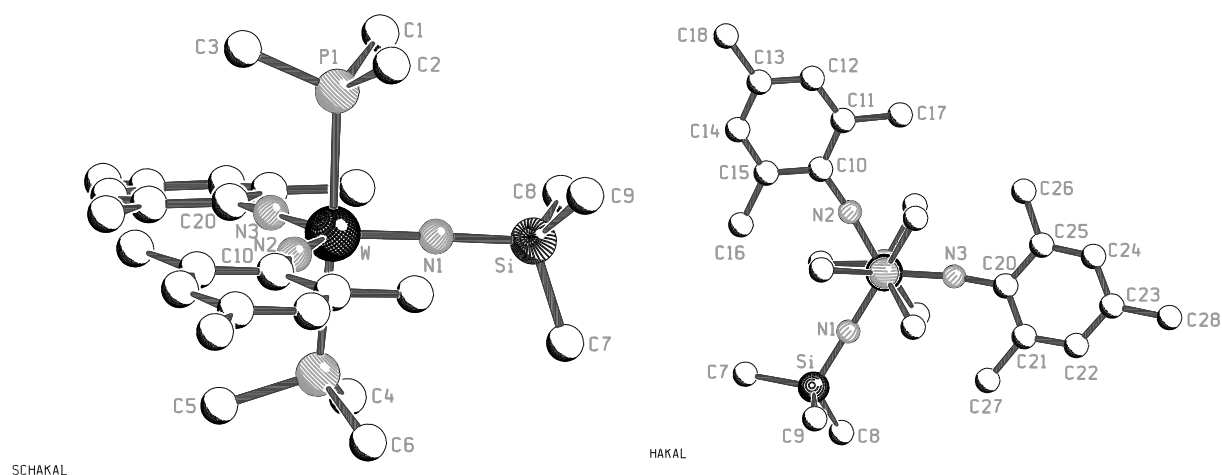
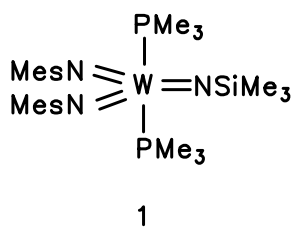


Abbildung 2: Struktur von $[W(NMes)_2(NSiMe_3)(PMe_3)_2]$ **1** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $C_{27}H_{40}N_3P_2SiW \cdot 2 (C_7H_8)$ |
| Molekulargewicht: | $680.51 \cdot 92.14$ |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, dunkelrot |
| Kristallgröße: | $(0.30 \times 0.30 \times 0.20) \text{ mm}^3$ |



Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.428 \text{ Mg/m}^3$) bei $223(2) \text{ K}$ vermessen. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2).

Die Einheitszelle $a = 10.725(1) \text{ \AA}$, $b = 13.245(1) \text{ \AA}$, $c = 15.694(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.662(6)^\circ$, $\beta = 99.456(7)^\circ$, $\gamma = 111.155(7)^\circ$ und $V = 1966.2(3) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 14 Reflexen ($5.1^\circ < \Theta < 8.3^\circ$) bestimmt. Die Verwendung von Reflexen höherer Beugungswinkel führte zu keiner besseren Beschreibung der Zellkonstanten. Es wurden im Bereich von $1.37^\circ < \theta < 25.01^\circ$ 8010 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0318$] reduziert sich die Anzahl der Reflexe auf 6809. 6042 Reflexe erfüllen das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und konnten beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 3.080 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde auf eine Absorptions- sowie eine Extinktionskorrektur verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 359 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $6809/359 = 18.97$. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit sind 2 Solvensmoleküle Toluol enthalten. Die Kohlenstoffatome eines Toluol-Moleküls konnten anisotrop verfeinert werden und die H-Atome nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert werden. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0334$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0896$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 0.960$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.923 / -0.887 \text{ e\AA}^{-3}$.

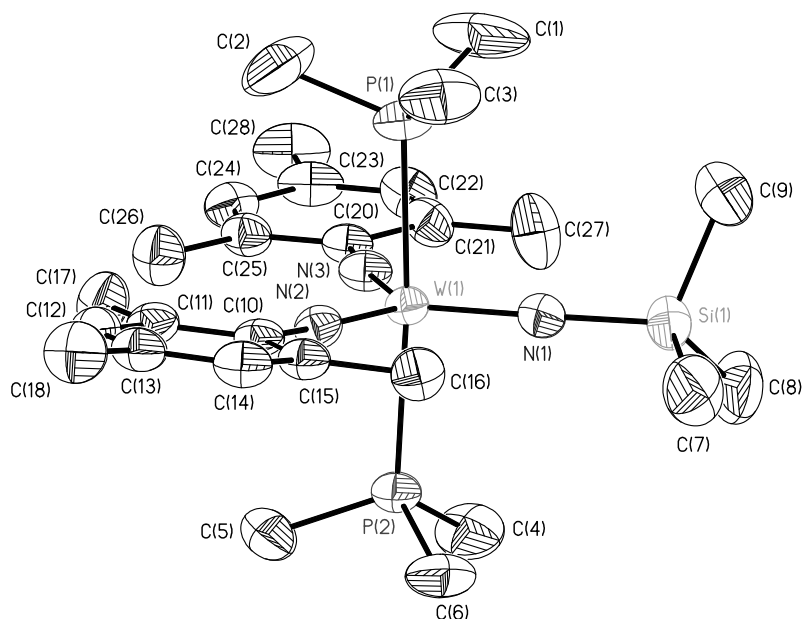


Abbildung 3: ORTEP-Darstellung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2]$ **1** im Kristall.

2.2 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_2t\text{Bu})(\text{PMe}_3)_2]$ 2^[4]

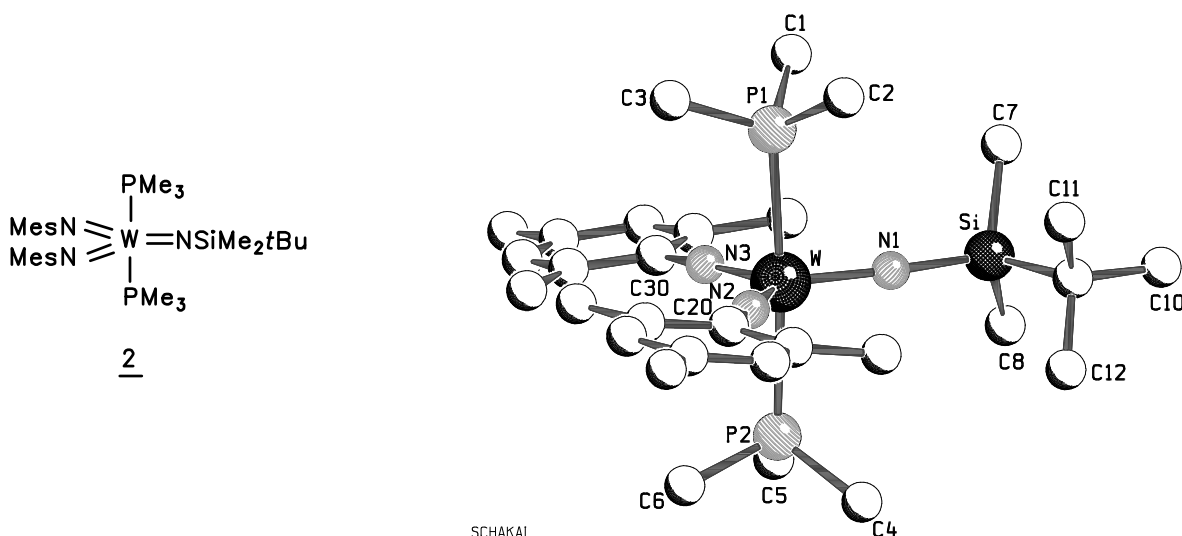


Abbildung 4: Struktur von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_2t\text{Bu})(\text{PMe}_3)_2]$ 2 im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{37}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{P}_2\text{SiW} * 2 (\text{C}_7\text{H}_8)$ |
| Molekulargewicht: | $731.67 * 92.14$ |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, dunkelrot |
| Kristallgröße: | $(0.40 \times 0.30 \times 0.20) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_2t\text{Bu})(\text{PMe}_3)_2]$ wurde auf einem Flächendetektorsystem der Fa. Stoe bei 193(2) K vermessen. Hierzu wurde MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.324 \text{ Mg/m}^3$) genutzt und die Messung im Bereich von $1.65^\circ < \theta < 26.05^\circ$ durchgeführt.

Die Einheitszelle wurde mit 5000 Reflexen ($2.1^\circ < \theta < 25.85^\circ$) mit den Zellkonstanten von $a = 11.260(1) \text{ \AA}$, $b = 13.456(1) \text{ \AA}$, $c = 14.194(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.452(6)^\circ$, $\beta = 95.946(7)^\circ$, $\gamma = 95.228(7)^\circ$ verfeinert. Das Zellvolumen wurde mit $V = 2065.6(2) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Verbindung 2 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2). In der Elementarzelle kristallisieren 2 Moleküle der o.g. Formeleinheit.

In 1° -Schritten wurde der ϕ -Bereich von $0 - 250^\circ$ im Rotationsmodus vermessen. Dabei wurde ein Detektorabstand von 70 mm sowie eine Belichtungszeit pro Bild von 1 min gewählt. Insgesamt wurden 20457 Reflexe vermessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0873$] reduzierte sich deren Anzahl auf 7483. Insgesamt wurden 6140 Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] beobachtet. Die Integration wurde mit variablem (2θ -abhängigen)

Reflexprofil durchgeführt, wobei der Reflexdurchmesser zwischen 13 und 19 Pixeln lag. Für die effektive Mosaikbreite (EMS) wurde ein Wert von 0.011 gewählt. Eine Reflexüberlappung wurde dabei nicht beobachtet.

Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 2.929 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit dem Programm FACEIT durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 415 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $7483/415 = 18.03$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit ist ein Solvensmolekül Toluol enthalten, dessen C-Atome anisotrop verfeinert und die H-Atome nach berechneter Geometrie isotrop behandelt wurden.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0345$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0744$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 0.764$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.726 / -2.017 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die hohe Restelektronendichte kann zum einen auf eine unzureichende Absorptionskorrektur zurückzuführen sein, zum anderen ihre Ursache in dem niedrigen θ -Limit haben.

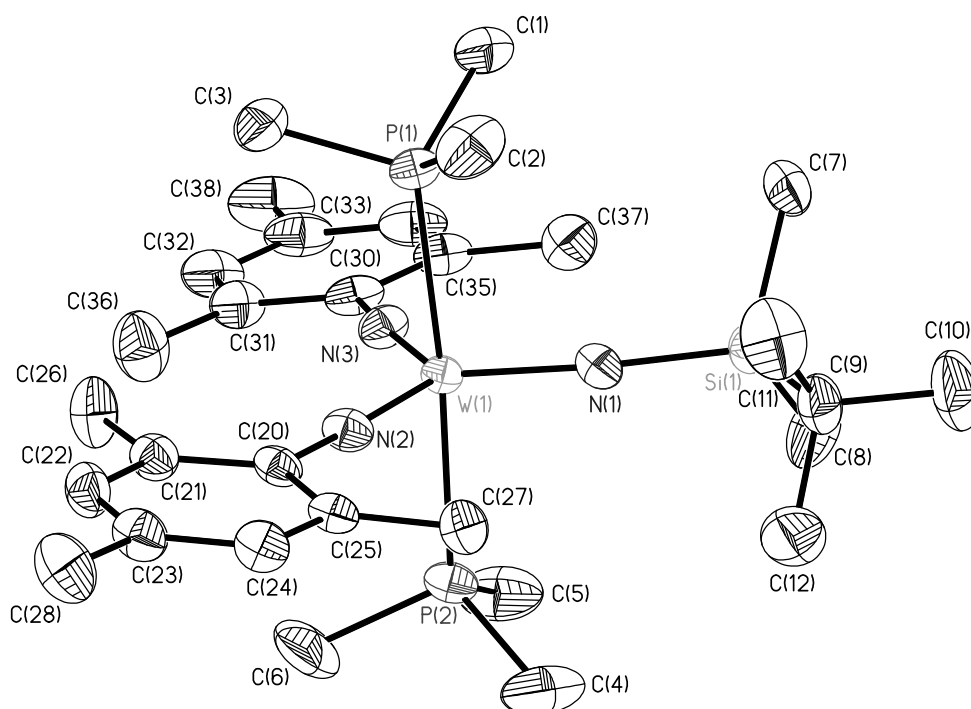


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_2t\text{Bu})(\text{PMe}_3)_2]$ **2** im Kristall.

2.3 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NBMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ **3**^[4]

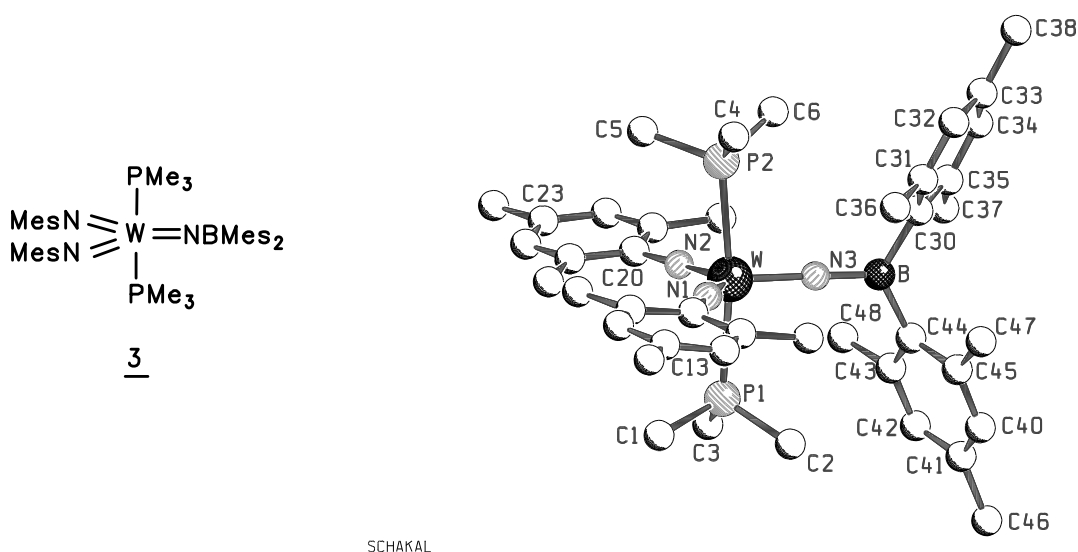


Abbildung 6: Struktur von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NBMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ **3** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{P}_2\text{BW} * \frac{1}{2} (\text{C}_7\text{H}_8)$ |
| Molekulargewicht: | $865.58 * \frac{1}{2} (92.14)$ |
| Kristallhabitus und-farbe: | plättchenförmig, orangerot |
| Kristallgröße: | $(0.39 \times 0.20 \times 0.10) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.316 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Es wurden im Bereich von $2.13^\circ < \theta < 25.02^\circ$ 12084 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe reduziert sich deren Anzahl auf 7340 [$R_{\text{int.}} = 0.0526$]. 5911 Reflexe erfüllen das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und konnten beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2). Die Einheitszelle $a = 9.511(2) \text{ \AA}$, $b = 13.806(2) \text{ \AA}$, $c = 18.536(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.579(7)^\circ$, $\beta = 93.597(9)^\circ$, $\gamma = 104.627(7)^\circ$ und $V = 2290.6(6) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 38 Reflexen ($10.0^\circ < \Theta < 16.6^\circ$) verfeinert.

Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 2.624 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -scans durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 476 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $7340/476 = 15.42$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der Elementarzelle ist ein Solvensmolekül Toluol enthalten. Das C_7H_8 -Molekül nimmt zwei entgegengesetzte Lagen, bei denen die Kohlenstoffatome {C(45), C(46), C(47), C(48), C(50), C(51)} zu jeweils 50% besetzt sind, ein. Das C-Atom der Methylgruppe {C(49)} wird demzufolge mit einem Besetzungsfaktor von 0.250 anisotrop verfeinert.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0513$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1229$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 1.020$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.494 / -1.967 e\text{\AA}^{-3}$. Obwohl eine Absorptionskorrektur durchgeführt wurde, befindet sich um das Wolframatom eine Restelektronendichte von $1.494 e\text{\AA}^{-3}$.

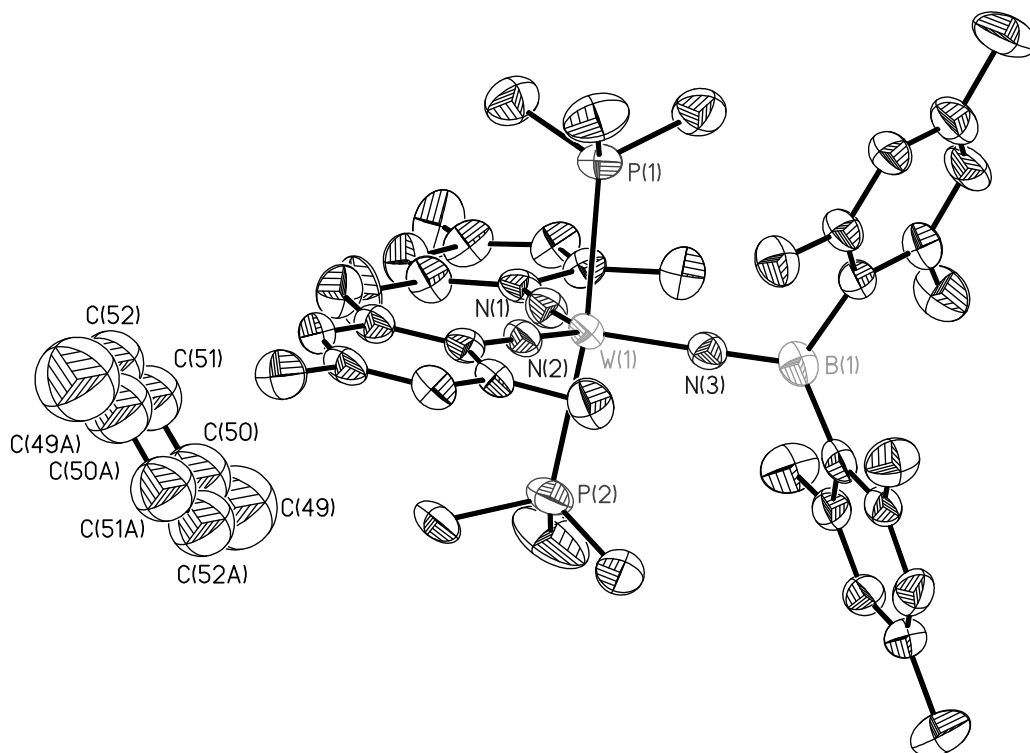


Abbildung 7: ORTEP-Darstellung von $[W(NMes)_2(NBMes_2)(PMe_3)_2]$ **3** im Kristall.

2.4 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[V(Mes)_3(NSiPr_3)]$ **4**^[4]

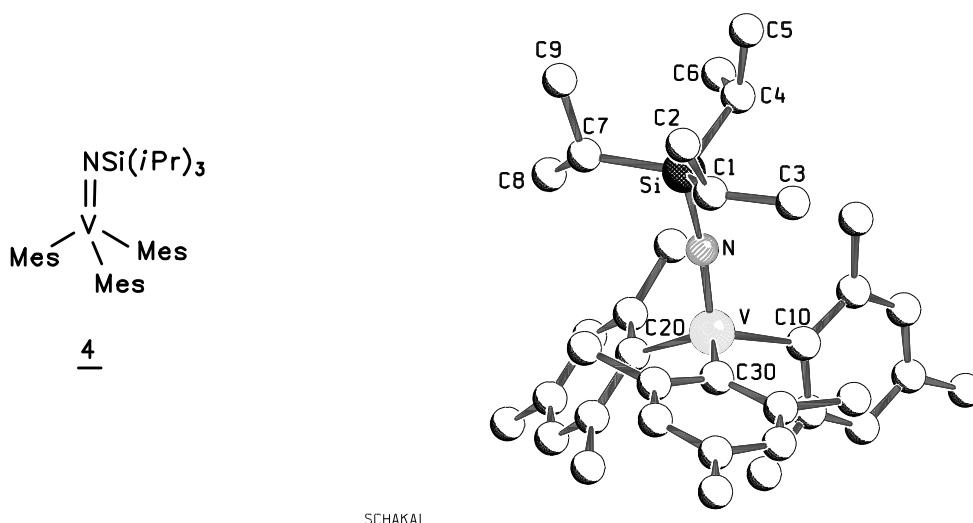


Abbildung 8: Struktur von $[V(Mes)_3(NSiPr_3)]$ **4** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Summenformel: | $C_{36}H_{54}NSiV$ |
| Molekulargewicht: | 579.83 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, orangefarben |
| Kristallgröße: | (0.30 x 0.21 x 0.15) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung $[V(Mes)_3(NSiPr_3)]$ wurde auf einem Flächendetektorsystem der Fa. Stoe bei 193(2) K vermessen. Hierzu wurde MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.119 \text{ Mg/m}^3$) genutzt und die Messung im Bereich von $1.91^\circ < \theta < 24.00^\circ$ durchgeführt.

Die Einheitszelle wurde mit 5000 Reflexen des gesamten Meßbereichs mit den Zellkonstanten von $a = 13.605(5) \text{ \AA}$, $b = 20.076(5) \text{ \AA}$, $c = 12.716(5) \text{ \AA}$ und mit dem monoklinen Winkel $\beta = 97.779(5)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) verfeinert. Das Zellvolumen wurde mit $V = 3441(2) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Die Verbindung **4** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.: 11). In der Elementarzelle kristallisieren 4 Moleküle der o.g. Formeleinheit.

In 1° -Schritten wurde der ϕ -Bereich von $0 - 250^\circ$ im Rotationsmodus vermessen. Dabei wurde ein Detektorabstand von 70 mm sowie eine Belichtungszeit pro Bild von 1 min gewählt. Insgesamt wurden 27400 Reflexe vermessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.2085$] reduzierte sich deren Anzahl auf 5383. Insgesamt wurden 2114 Reflexe beobachtet, die das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium erfüllen. Die Integration wurde mit

variablen (2θ -abhängigen) Reflexprofil durchgeführt, wobei der Reflexdurchmesser zwischen 9 und 17 Pixeln lag. Für die effektive Mosaikbreite (EMS) wurde ein Wert von 0.024 gewählt. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.346 \text{ mm}^{-1}$ und somit auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Methode SIR-97. Zur Verfeinerung wurden 367 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $5383/367 = 14.67$. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0915$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR_2 = 0.2339$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{Goof} = 0.925$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.654 / -0.9033 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Es befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Sämtliche Schweratome konnten mit guten Temperaturfaktoren anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Solvensmolekül. Die Ursachen der hohen R- und wR_2 -Werte konnten nicht ermittelt werden. Eventuell sind sie auf mögliche Verwachsungen im Kristall zurückzuführen. Im h,k,l-Datensatz werden jedoch keine systematischen Abweichungen festgestellt, die für eine mögliche Verzwillingung des Kristalls sprechen. Des weiteren wurden bei der Integration keine Reflexüberlappungen festgestellt.

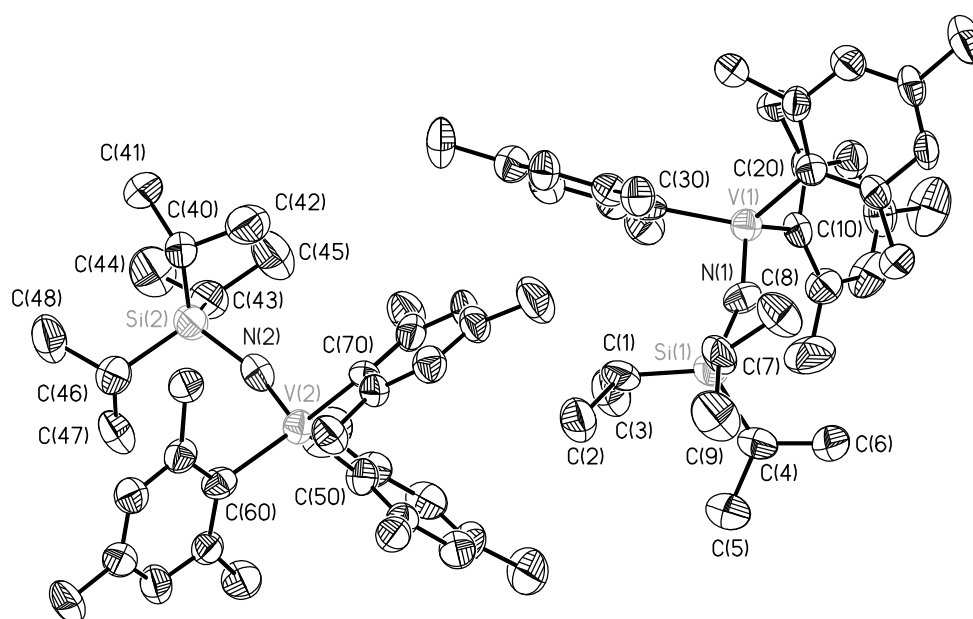
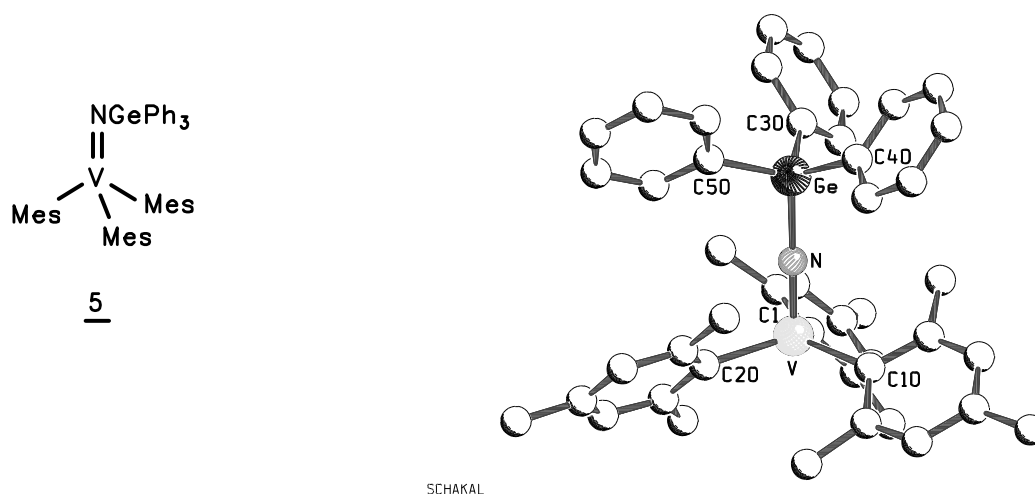


Abbildung 9: ORTEP-Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSiPr}_3)]$ **4** im Kristall.

2.5 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[V(\text{Mes})_3(\text{NGePh}_3)]$ 5^[4]



SCHAKAL

Abbildung 10: Struktur von $[V(\text{Mes})_3(\text{NGePh}_3)]$ 5 im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{GeV} * \frac{1}{2} (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)$ |
| Molekulargewicht: | $726.41 * \frac{1}{2} (84.08)$ |
| Kristallhabitus und-farbe: | quadratisches Plättchen, gelb |
| Kristallgröße: | $(0.30 \times 0.30 \times 0.15) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung $[V(\text{Mes})_3(\text{NGeMe}_3)]$ wurde auf einem Flächendetektorsystem der Fa. Stoe bei 193(2) K vermessen. Hierzu wurde MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.276 \text{ Mg/m}^3$) genutzt und die Messung im Bereich von $1.93^\circ < \theta < 25.96^\circ$ durchgeführt. Die Einheitszelle wurde mit 5000 Reflexen des gesamten Meßbereichs mit den Zellkonstanten zu $a = 12.396(1) \text{ \AA}$, $b = 13.685(1) \text{ \AA}$, $c = 14.453(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 105.940(11)^\circ$, $\beta = 104.337(12)^\circ$, $\gamma = 112.210(10)^\circ$ verfeinert. Das Zellvolumen wurde mit $V = 2005.2(3) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Verbindung 5 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2). In der Elementarzelle kristallisieren 2 Moleküle der o.g. Formeleinheit.

In 1° -Schritten wurde der ϕ -Bereich von $0 - 250^\circ$ im Rotationsmodus vermessen. Dabei wurde ein Detektorabstand von 70 mm sowie eine Belichtungszeit pro Bild von 1 min gewählt. Insgesamt wurden 19898 Reflexe vermessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.1179$] reduzierte sich deren Anzahl auf 7310. Insgesamt wurden 4040 Reflexe beobachtet, die das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium erfüllen. Die Integration wurde mit variablem (2θ -abhängigen) Reflexprofil durchgeführt, wobei der Reflexdurchmesser zwischen

11 und 19 Pixeln lag. Für die effektive Mosaikbreite (EMS) wurde ein Wert von 0.008 gewählt. Reflexüberlappungen wurden dabei nicht beobachtet.

Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 1.018 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Methode SIR-97. Zur Verfeinerung wurden 367 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $7310/460 = 15.89$. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0502$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1198$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{Goof} = 0.838$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.494 / -1.967 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die hohe Restelektronendichte befindet sich ausschließlich in der Umgebung des Vanadiumatoms.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit ist ein halbes Solvensmolekül Dioxan enthalten. Die Schweratome $\{\text{O}(1), \text{C}(60), \text{C}(61)\}$ und die durch Punktsymmetrie erzeugte zweite Molekülhälfte $\text{O}(1a), \text{C}(60a)$ und $\text{C}(61a)\}$ des $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ -Moleküls wurden auf Lagen mit 50%-iger Besetzung anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurde auf berechneten Lagen isotrop verfeinert.

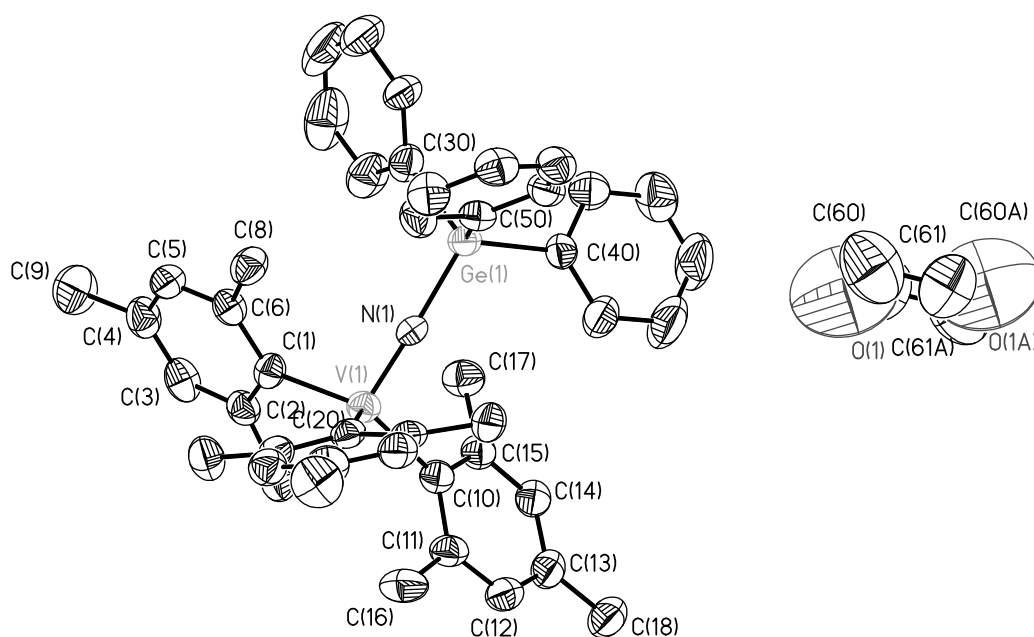


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NGePh}_3)]$ **5** im Kristall.

2.6 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$ **6**^[4]

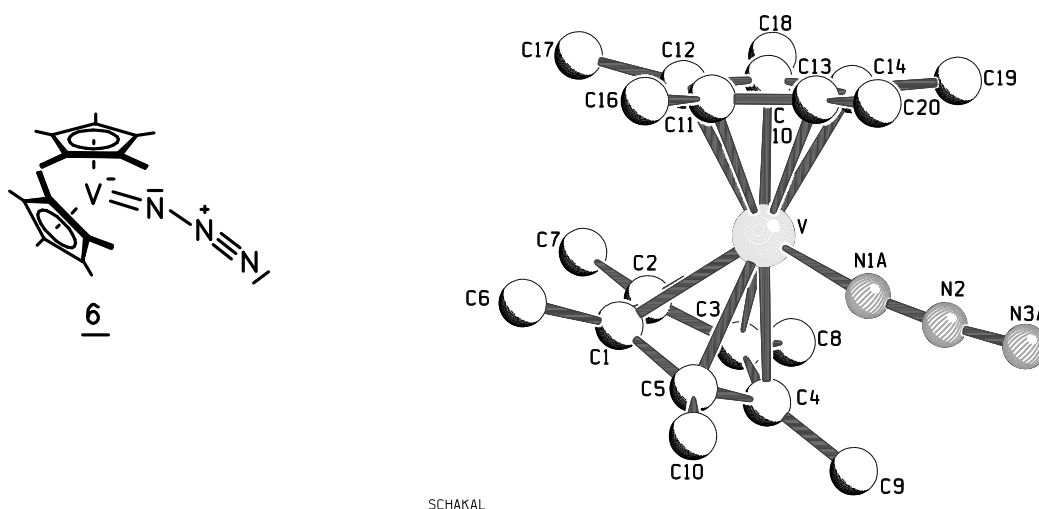


Abbildung 12: Struktur von $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$ **6** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{V}$ |
| Molekulargewicht: | 363.41 |
| Kristallhabitus und-farbe: | stäbchenförmig, blau |
| Kristallgröße: | (0.70 x 0.50 x 0.30) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.263 \text{ Mg/m}^3$) bei 203(2) K vermessen.

Es wurden im Bereich von $2.44^\circ < \theta < 25.00^\circ$ 3523 Reflexe im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.63 + 0.74 \text{ tg}\theta]^\circ$ gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe reduziert sich deren Anzahl auf 3364 [$R_{\text{int.}} = 0.0469$]. 2389 Reflexe erfüllen das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und konnten beobachtet werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.: 11). Es befinden sich 4 Moleküle in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle $a = 12.914(1) \text{ \AA}$, $b = 10.204(1) \text{ \AA}$, $c = 14.512(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91.99(3)^\circ$ und $V = 1911.2(4) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 15 Reflexen ($9.7^\circ < \Theta < 10.6^\circ$) verfeinert. Die Verwendung von Reflexen höherer Beugungswinkel führte zu keinen verbesserten Zellkonstanten.

Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.525 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde auf eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -scans verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 245 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $3364/245 = 13.73$. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Der Azido-Ligand wurde so gesplittet, daß die Stickstoffatome N(1) und N(3) sowie N(1a) und N(3a) 2 Vorzugslagen, die zu jeweils 50% besetzt sind, einnehmen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Solvensmolekül.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0505$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1323$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 1.013$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.654 / -0.9033 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

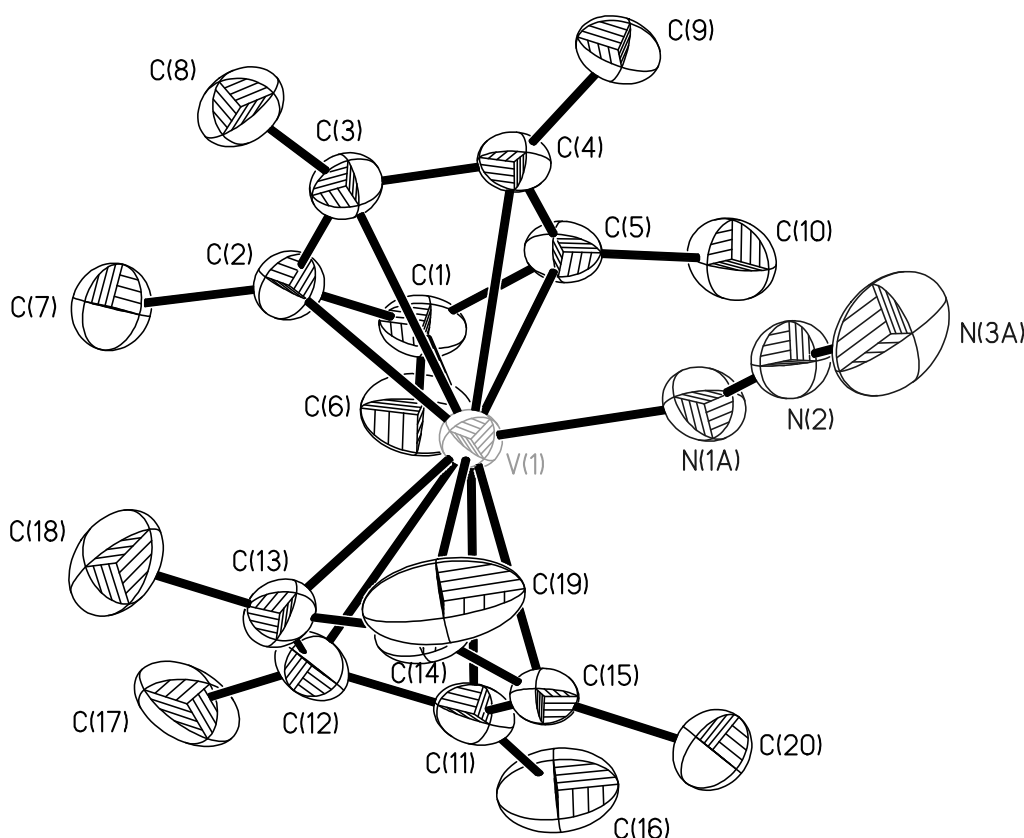


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$ **6** im Kristall.

2.7 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ **7**^[4]

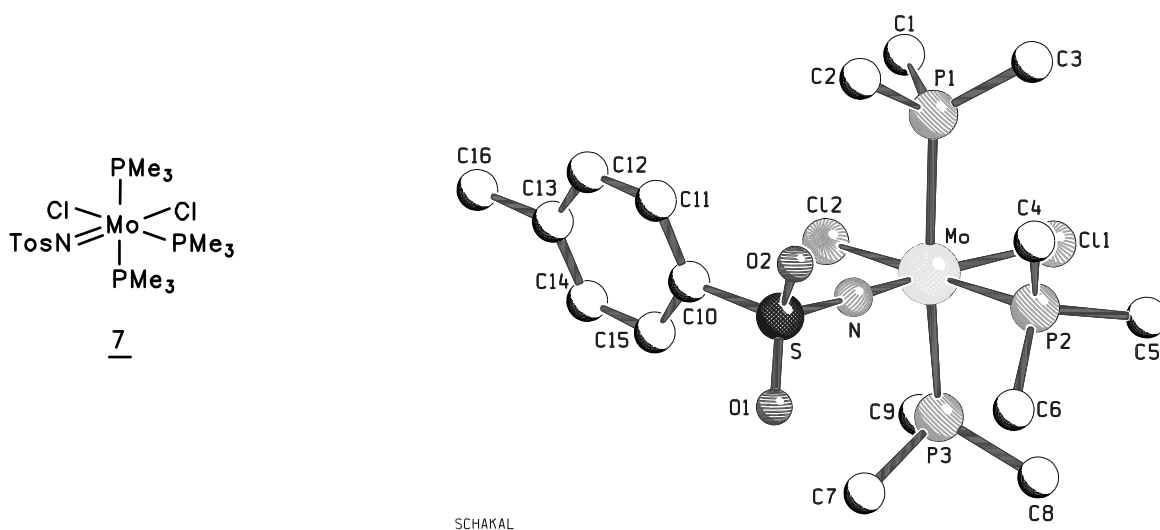


Abbildung 14: Struktur von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ **7** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{MoNO}_2\text{P}_3\text{S}$ |
| Molekulargewicht: | 564.25 |
| Kristallhabitus und-farbe: | plättchenförmig, farblos-grünlich |
| Kristallgröße: | (0.50 x 0.30 x 0.10) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.462 \text{ Mg/m}^3$) bei 208(2) K vermessen.

Es wurden im Bereich von $2.20^\circ < \theta < 25.98^\circ$ 11019 Reflexe im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.58 + 0.49 \text{ tg}\theta]^\circ$ gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe reduziert sich deren Anzahl auf 10054 [$R_{\text{int.}} = 0.0415$]. 8862 Reflexe erfüllen das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und konnten beobachtet werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ (Nr.: 4). Es befinden sich 4 Moleküle in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle mit den Zellkonstanten $a = 14.411(1) \text{ \AA}$, $b = 9.591(1) \text{ \AA}$, $c = 18.558(2) \text{ \AA}$, dem monoklinen Winkel $\beta = 92.337(12)^\circ$ und dem Zellvolumen von $V = 2562.8(4) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 25 Reflexen ($18.2^\circ < \Theta < 20.0^\circ$) verfeinert.

Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 1.000 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde auf eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -scans verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 488 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-

Verhältnis von $10054/488 = 20.60$. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0536$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1354$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 1.073$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.102 / -0.6347 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Es befinden sich 2 symmetrieunabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Im XPREP wurde die nicht zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1$ ($[E^2-1] = 0.694$) bestimmt. Ein weiteres Symmetriezentrum wurde mit dem Programm PLATON nach der Strukturlösung und anisotropen Verfeinerung aller Schweratome nicht gefunden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Solvensmolekül.

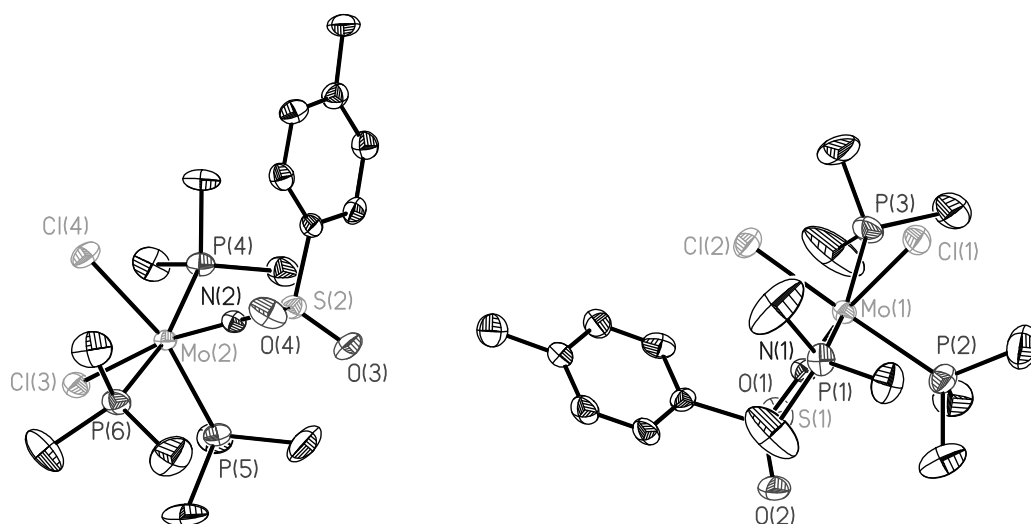
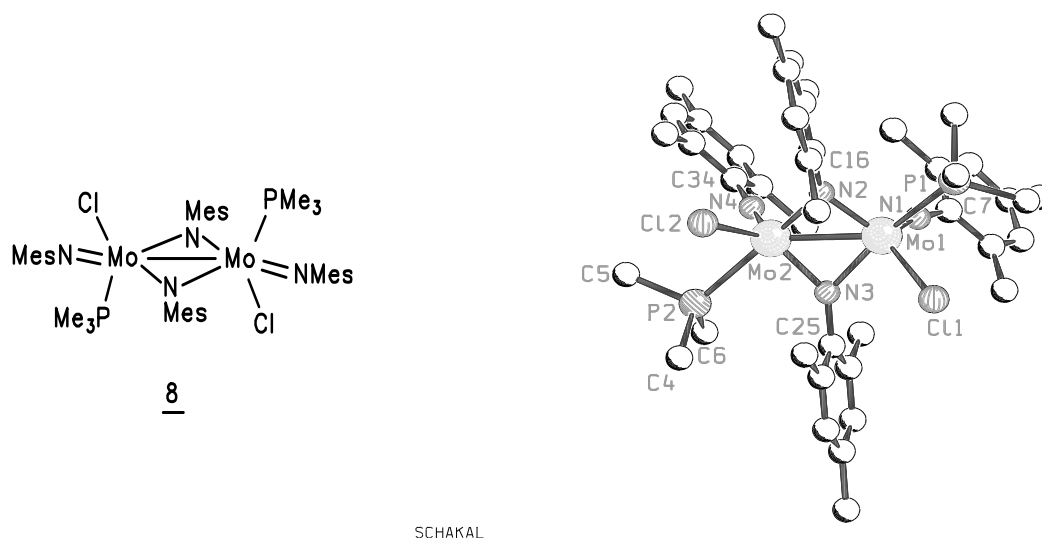


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ **7** im Kristall.

2.8 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)\}_2] \mathbf{8}^{[4]}$



SCHAKAL

Abbildung 16: Struktur von $[\{\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)\}_2] \mathbf{8}$ im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{MoN}_4\text{P}_2 \cdot 3 (\text{C}_6\text{H}_6)$ |
| Molekulargewicht: | $947.71 \cdot 3 (78.11)$ |
| Kristallhabitus und-farbe: | plättchenförmig, orangefarben |
| Kristallgröße: | $(0.60 \times 0.30 \times 0.10) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.315 \text{ Mg/m}^3$) bei 203(2) K vermessen.

Es wurden im Bereich von $2.55^\circ < \theta < 24.43^\circ$ 10291 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe reduziert sich deren Anzahl auf 9688 [$R_{\text{int.}} = 0.0415$]. 7579 Reflexe erfüllen das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und konnten beobachtet werden. Die Messung im ω -scan-Modus durchgeführt. Der scan-Winkel betrug $[0.94 + 0.89 \text{ tg}\theta]^\circ$. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2). Es befinden sich 2 Moleküle in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle mit den Zellkonstanten $a = 11.312(3) \text{ \AA}$, $b = 16.005(4) \text{ \AA}$, $c = 16.744(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.25(2)^\circ$, $\beta = 81.30(3)^\circ$, $\gamma = 88.52(2)^\circ$ und dem Zellvolumen von $V = 2986.0(14) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 15 Reflexe ($9.87^\circ < \Theta < 11.00^\circ$) verfeinert. Reflexe im Hochwinkel-bereich führten zu keiner genaueren Beschreibung der Zellkonstanten.

Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.602 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde auf eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -scans verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 649 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $9688/649 = 14.93$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befinden sich 3 Solvensmoleküle Benzol, deren C-Atome anisotrop und die zugehörigen Wasserstoff-Atome auf berechneten Lagen verfeinert werden. Die Restelektronendichte befindet sich am Kohlenstoffatome C(6) sowie an den Molybdänatomen Mo(1) und Mo(2). Eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -scans führte jedoch nicht zur Verbesserung der R- und wR2-Werte.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0760$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.2393$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 1.035$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.882 / -1.175 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

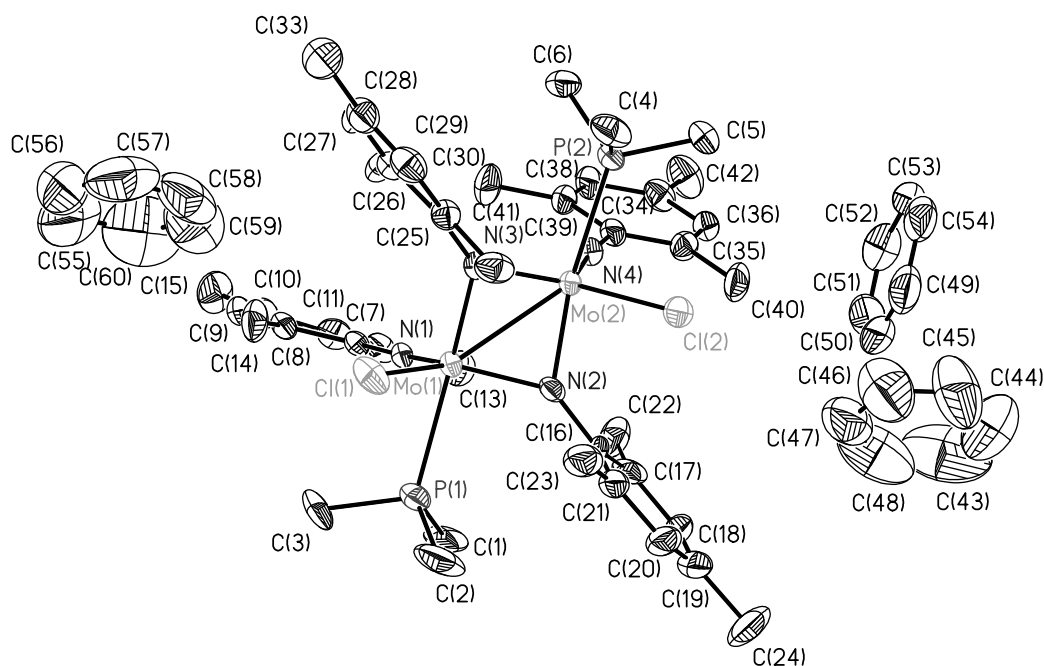


Abbildung 17: ORTEP-Darstellung von $[\{\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)\}_2]$ **8** im Kristall.

2.9 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}_2]^+ \text{Cl}^-$ **9**^[4]

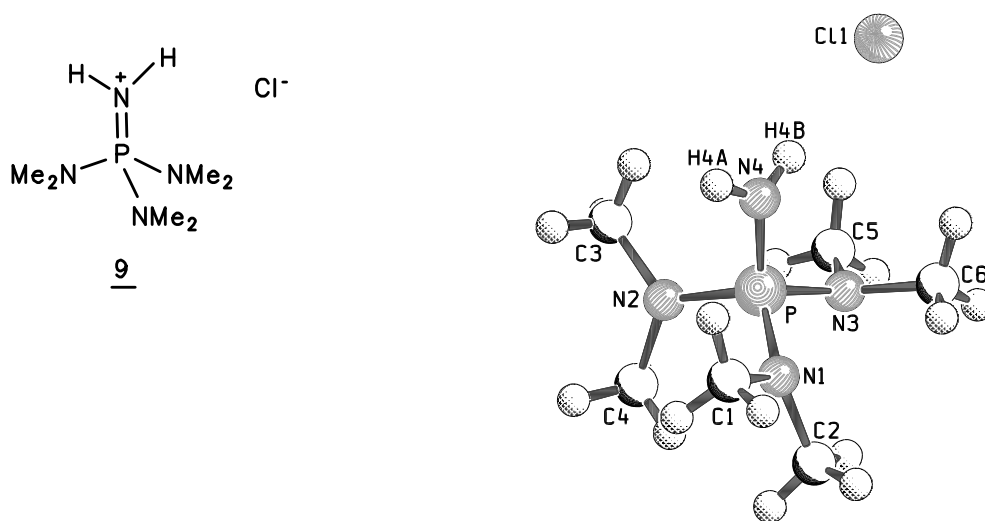


Abbildung 18: Struktur von $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}_2]^+ \text{Cl}^-$ **9** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}$ |
| Molekulargewicht: | 214.68 |
| Kristallhabitus und-farbe: | dreieckig, farblos |
| Kristallgröße: | $(0.50 \times 0.40 \times 0.30) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.256 \text{ Mg/m}^3$) bei 203(2) K vermessen.

Es wurden im Bereich von $2.52^\circ < \theta < 25.96^\circ$ 2371 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe reduziert sich deren Anzahl auf 2232 [$R_{\text{int.}} = 0.0323$]. 1910 Reflexe erfüllen das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und konnten beobachtet werden. Die Messung im ω -scan-Modus durchgeführt. Der scan-Winkel betrug $[0.54 + 0.50 \text{ tg}\theta]^\circ$. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.: 11). Es befinden sich 4 Moleküle in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle mit den Zellkonstanten $a = 9.412(2) \text{ \AA}$, $b = 9.973(2) \text{ \AA}$, $c = 12.290(2) \text{ \AA}$, mit dem monoklinen Winkel $\beta = 100.217(19)^\circ$ und dem Zellvolumen von $V = 1135.3(4) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 15 Reflexe ($4.5^\circ < \Theta < 5.6^\circ$) verfeinert. Reflexe im Hochwinkelbereich führten zu keiner genaueren Beschreibung der Zellkonstanten.

Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.440 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde auf eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -scans verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 171 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $2232/171 = 14.93$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden gefunden und isotrop verfeinert in die FMLS mit einbezogen. Die Protonen des Tris(Dimethylamino)phosphoraniminium-Kations bilden Wasserstoff-Brückenbindungen zum freien Anion Chlorid aus. Dies wird in Abbildung 20, in der die Elementarzelle der Verbindung abgebildet ist, wiedergegeben.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0326$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0894$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 1.031$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.209 / -0.8101 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

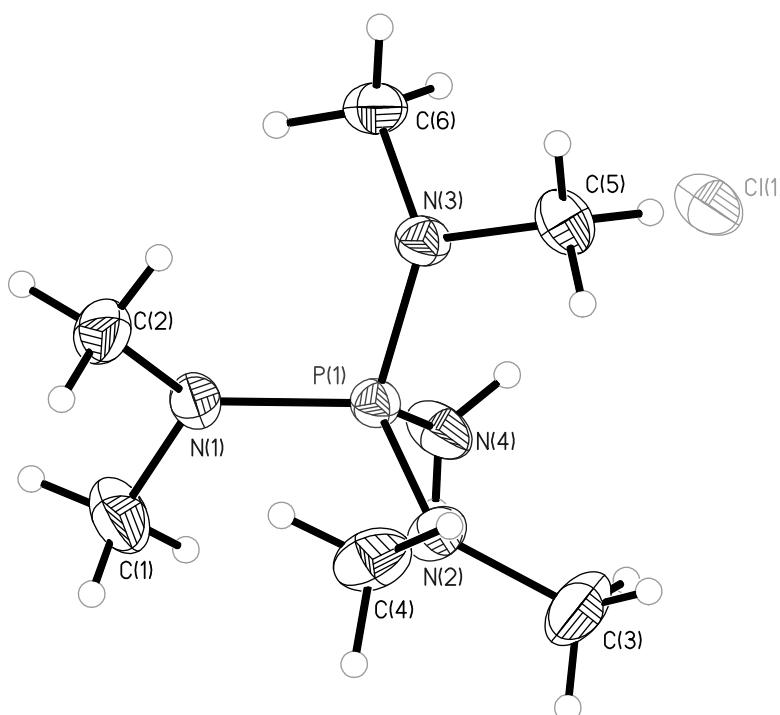


Abbildung 19: ORTEP-Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}_2]^+ \text{Cl}^-$ **9**.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [\AA],[$^\circ$] der Wasserstoff-Brückenbindungen von $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}_2]^+ \text{Cl}^-$ **9**.^[8]

| Ausgewählte Atombindungen | Bindungslängen [\AA] | Bindungswinkel [$^\circ$] |
|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| N(4)-H(4A).....Cl(1) | 3.257(9) | 176.96(6) |
| N(4)-H(4B).....Cl(1) | 3.262(1) | 173.88(3) |

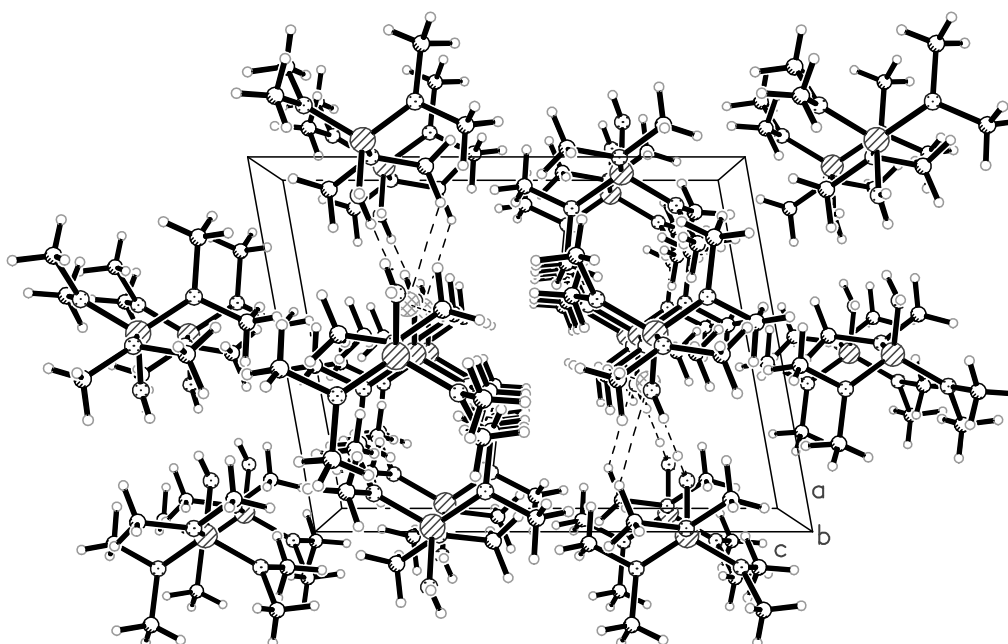


Abbildung 20: Elementarzelle von $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}_2]^+ \text{Cl}^-$ **9**.

2.10 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ **10**^[4]

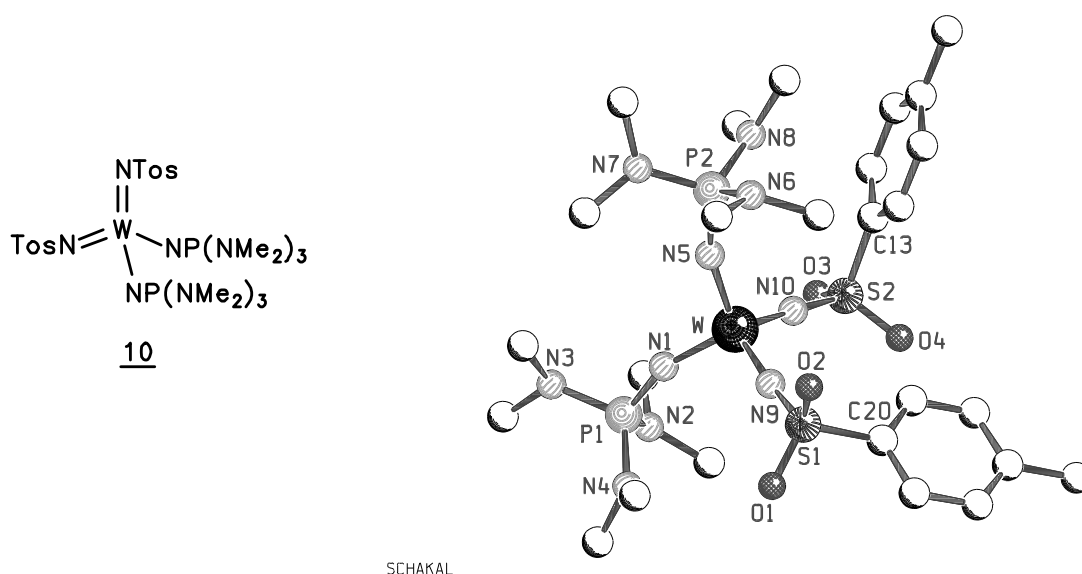


Abbildung 21: Struktur von $[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ **10** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{W}$ |
| Molekulargewicht: | 876.67 |
| Kristallhabitus und-farbe: | unregelmäßig, farblos |
| Kristallgröße: | (0.30 x 0.24 x 0.09) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung $[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ wurde auf einem Flächendetektorsystem der Fa. Stoe bei 193(2) K vermessen. Hierzu wurde MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.577 \text{ Mg/m}^3$) genutzt und die Messung im Bereich von $1.93^\circ < \theta < 25.95^\circ$ durchgeführt.

Verbindung **10** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2). In der Elementarzelle befinden sich 2 Moleküle der o.g. Formeleinheit. Die Einheitszelle wurde mit 5000 Reflexen des gesamten Meßbereichs zu den Zellkonstanten $a = 11.040(1) \text{ \AA}$, $b = 13.571(1) \text{ \AA}$, $c = 13.630(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.258(9)^\circ$, $\beta = 99.628(9)^\circ$, $\gamma = 99.518(9)^\circ$ verfeinert. Das Zellvolumen wurde mit $V = 1846.4(3) \text{ \AA}^3$ bestimmt.

In 1° -Schritten wurde der ϕ -Bereich von $0 - 250^\circ$ im Rotationsmodus vermessen. Dabei wurde ein Detektorabstand von 70 mm sowie eine Belichtungszeit pro Bild von 1 min gewählt. Insgesamt wurden 17188 Reflexe vermessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0358$] reduzierte sich deren Anzahl auf 4995. Insgesamt wurden 4504 Reflexe beobachtet, die das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium erfüllen. Die Integration wurde mit

variablen (2θ -abhängigen) Reflexprofil durchgeführt, wobei der Reflexdurchmesser zwischen 11 und 19 Pixeln lag. Für die effektive Mosaikbreite (EMS) wurde ein Wert von 0.008 gewählt. Eine Reflexüberlappung wurde dabei nicht beobachtet.

Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 3.373 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Methode SIR-97. Zur Verfeinerung wurden 420 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $4995/420 = 11.89$. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die Verfeinerung (Differenzfouriersynthese) mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0293$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0747$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{Goof} = 0.894$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.924 / -1.765 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

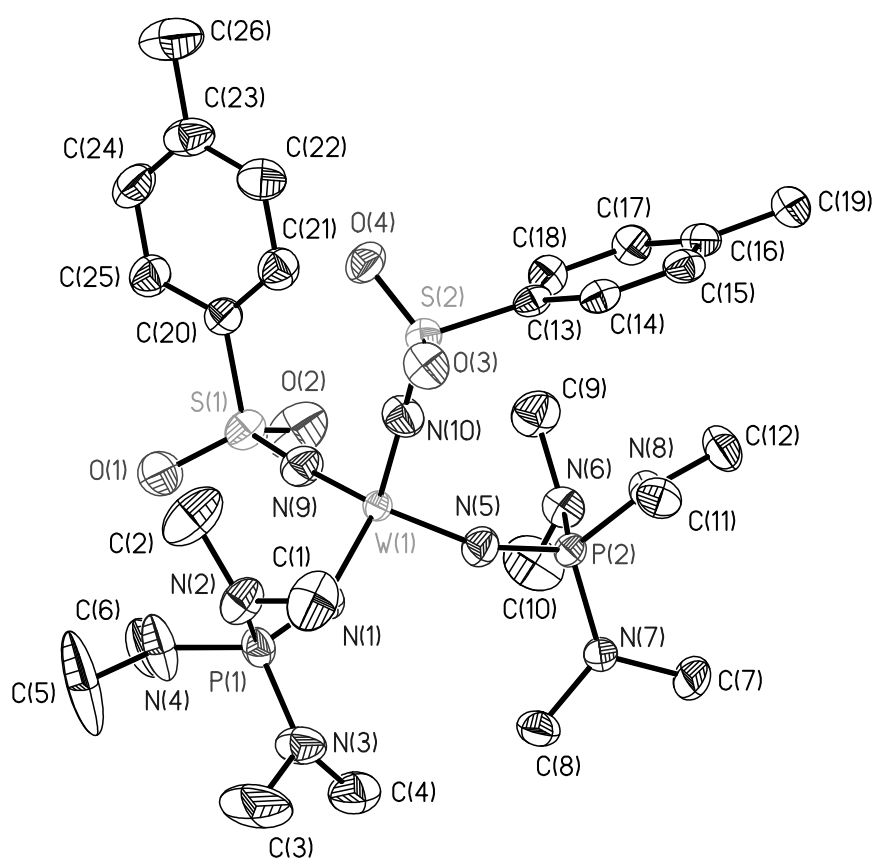


Abbildung 22: ORTEP-Darstellung von $[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ **10** im Kristall.

2.11 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{WO}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ **11**^[4]

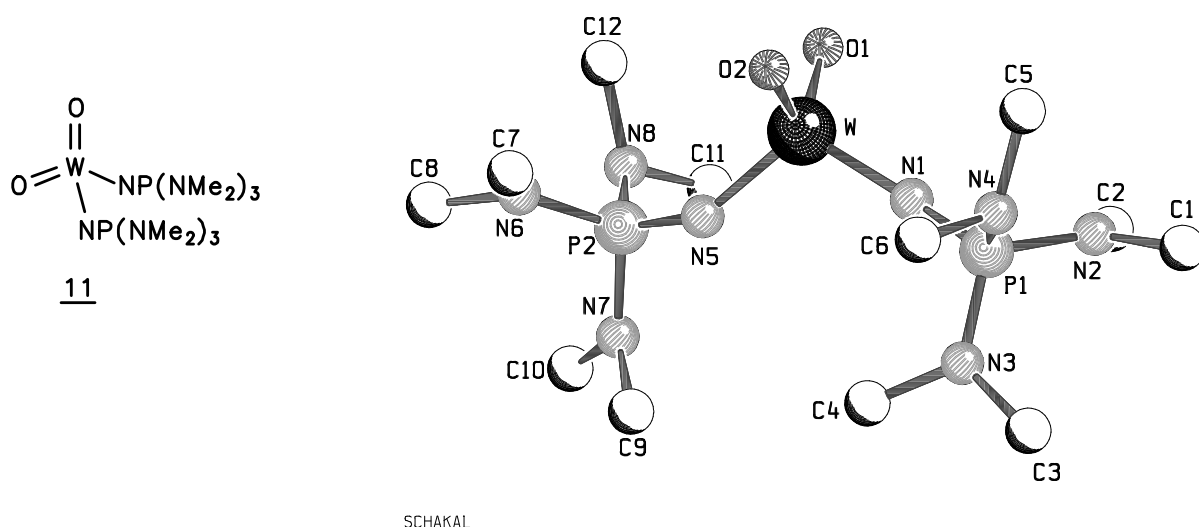


Abbildung 23: Struktur von $[\text{WO}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ **11** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ |
| Molekulargewicht: | 570.28 |
| Kristallhabitus und-farbe: | stäbchenförmig, farblos |
| Kristallgröße: | (0.25 x 0.20 x 0.10) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung $[\text{WO}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ wurde auf einem Flächendetektorsystem der Fa. Stoe bei 193(2) K vermessen.

Hierzu wurde MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.685 \text{ Mg/m}^3$) genutzt und die Messung im Bereich von $1.65^\circ < \theta < 26.06^\circ$ durchgeführt.

Die Einheitszelle wurde mit 5000 Reflexe des gesamten Meßbereichs mit den Zellkonstanten von $a = 12.374(5) \text{ \AA}$, $b = 11.192(2) \text{ \AA}$, $c = 17.275(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 109.98(4)^\circ$ verfeinert. Das Zellvolumen wurde mit $V = 2248.5(13) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Verbindung **11** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr.: 11). In der Elementarzelle befinden sich 4 Moleküle der o.g. Formeleinheit.

In 1° -Schritten wurde der ϕ -Bereich von $0 - 250^\circ$ im Rotationsmodus vermessen. Dabei wurde ein Detektorabstand von 70 mm sowie eine Belichtungszeit pro Bild von 1 min gewählt. Insgesamt wurden 16700 Reflexe vermessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.110$] reduzierte sich deren Anzahl auf 8523. Insgesamt wurden 5654 Reflexe beobachtet, die das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium erfüllen. Die Integration wurde mit

variablem (2θ -abhängigen) Reflexprofil durchgeführt, wobei der Reflexdurchmesser zwischen 11 und 19 Pixeln lag. Für die effektive Mosaikbreite (EMS) wurde ein Wert von 0.021 gewählt. Bei der Integration der Signale wurde jedoch eine Überlappung der Reflexe beobachtet, so daß eine Verzwilligung des Kristalls angenommen werden mußte.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden. Zur Verfeinerung wurden 239 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $8523/239 = 35.66$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül. Wie im folgenden beschrieben liegt in diesem Kristall eine Verzwilligung vor. Es war jedoch nötig, 72 Reflexen mit $h = 3/-3$ und $5/-5$ zu eliminieren, da sich in diesen Schichten beide Exemplare überlagern und somit die F_c -Werte stark von den F_o -Werten abweichen.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0598$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1977$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 1.071$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.817 / -1.104 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Es wurde versucht, die Verzwilligungssystematik zu untersuchen und beide Exemplare voneinander zu trennen. Als Verzwilligung bezeichnet man eine gesetzmäßige Verwachsung verschieden orientierter Domänen. Entweder liegt ihnen eine gemeinsame reale Achse (reziproke Ebene) oder eine gemeinsame reale Ebene (reziproke Gerade) zugrunde. Für den Kristall der Verbindung $[\text{WO}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ **11** gilt letzteres. Das Zwilligungselement (Symmetrieelement) ist eine Spiegelebene. Ein derartiger monokliner Ebenenzwilling ist ein Reflexionszwilling, bei dem beide Domänen durch Spiegelung an einer hkl -Ebene ineinander überführt werden. Eine Verzwilligung wird als nicht-meroedrisch bezeichnet, wenn keine vollständige Überlagerung aller Reflexe vorliegt.

In den folgenden Abbildungen sind eine Bürgerfilmaufnahme ($h01$) sowie die Überlagerung der reziproken Gitter des Ebenenzwillings nach (001) gezeigt.

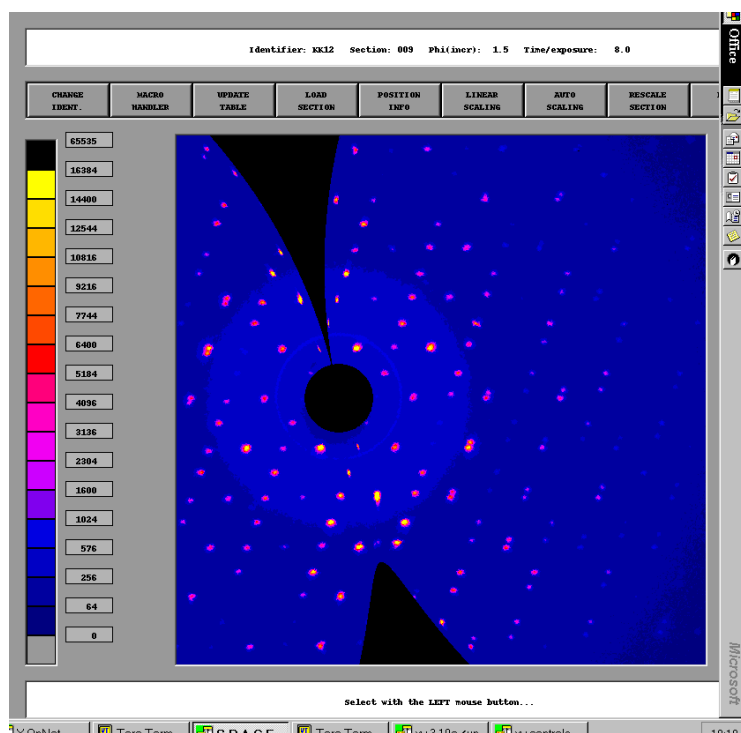


Abbildung 24: Bürgerfilmaufnahme von $[\text{WO}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ 11.

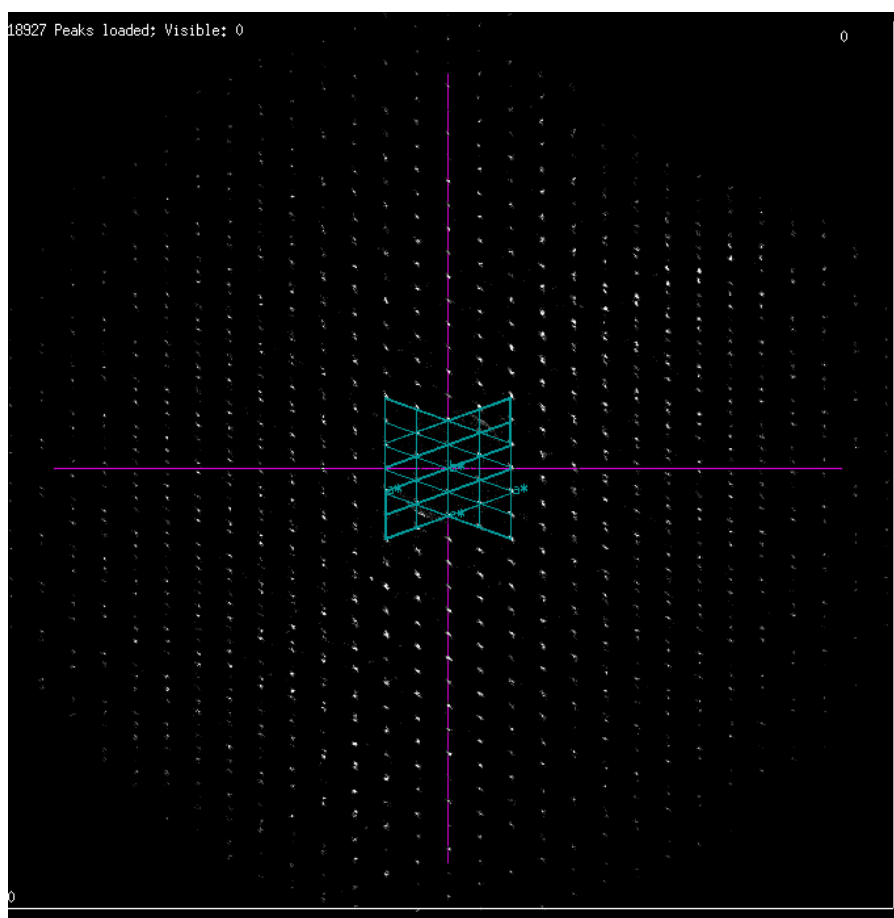
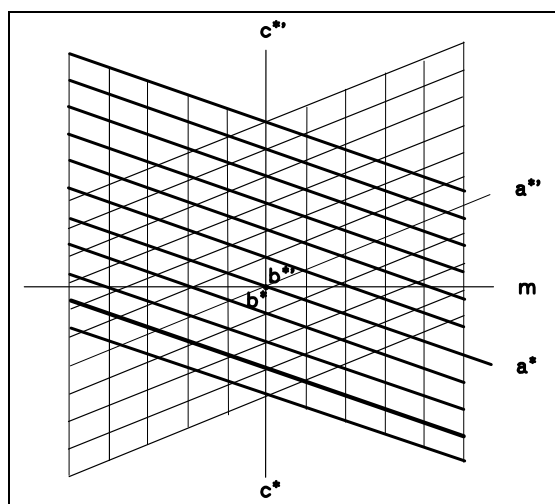


Abbildung 25: Reziprokes Gitter des Kristalls der Verbindung $[\text{WO}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ 11.



Zur Strukturlösung wurden mit Hilfe des Programms RECIPE^[9] die Reflexe des Nebenexemplars eliminiert. Mit dem Programm INTEGRATE^[10] wurden die verbleibenden Peaks integriert, wobei das Profil der Peaks dynamisch in einem Bereich von 12.8-16.9 angepaßt wurde. Der EMS-Wert betrug 0.008. Somit konnten beide Exemplare voneinander getrennt indiziert und die jeweiligen Orientierungsmatrizen bestimmt werden.

| Hauptexemplar | | Nebenexemplar | |
|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| $a = 12.3046(30)\text{\AA}$ | $\alpha = 90.00^\circ$ | $a = 12.3434(26)\text{\AA}$ | $\alpha = 90.00^\circ$ |
| $b = 11.2030(13)\text{\AA}$ | $\beta = 109.867(24)^\circ$ | $b = 11.2045(25)\text{\AA}$ | $\beta = 109.727(27)^\circ$ |
| $c = 17.2925(30)\text{\AA}$ | $\gamma = 90.00^\circ$ | $c = 17.2462(51)\text{\AA}$ | $\gamma = 90.00^\circ$ |
| $V = 2241.9(9)\text{\AA}^3$ | | $V = 2245.2(1.2)\text{\AA}^3$ | |

Der erhaltene hkl-Datensatz wurde im Anschluß mit dem Entzwillingsprogramm TWINXLI^[11] bearbeitet. Dafür wurde außer den beiden Orientierungsmatrizen der Reflexdurchmesser sowie ein Kriterium für Totalüberlappung (δ) benötigt. Die Berechnung des Reflexdurchmessers erfolgte analog zum Programm PROFILE. Hierbei wird zusätzlich ein Skalierungsfaktor hinzugefügt:

$$R = [A + (B \cdot \tan\theta)] \cdot F$$

R = Reflexdurchmesser (Pixel)
A, B = Profilparameter
F = Skalierungsfaktor

Mit den eingesetzten Werten $A = 12.975$, $B = -3.9790$, $F = 1.0$ und $\delta = 1.3$ wurde folgendes Ergebnis, das in der folgenden Statistik aufgezeigt ist, erreicht:

| | |
|-------------------------------|---------------|
| Reflexe insgesamt: | 17029 (100%) |
| nicht überlagert: | 4181 (24.6%) |
| überlagert: | 12848 (75.4%) |
| übernommen (Exemplar I + II): | 2364 (13.9%) |
| eliminiert: | 10484 (61.6%) |
| mittleres I/σ : | 14.2 |

Die Strukturlösung wurde mit 239 Parametern verfeinert. Es wurden ein R-Wert von 0.0606, ein $wR2 = 0.1813$ sowie ein GooF-Wert von 0.903 erreicht. Die Restelektronendichte beträgt $+0.458 / -0.851 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Dennoch mußten 9 Reflexe mit $h = 7$ und -7 eliminiert werden, da in dieser Schicht beide Exemplare nicht hinreichend voneinander separiert werden konnten. Dies wurde in starken Abweichungen der F_c -Werte gegenüber den F_o -Werten deutlich. Die Temperaturfaktoren der Atome und die Geometrie der Komplexverbindung wurde durch die Separierung beider Exemplare im Vergleich zur Lösung mit dem gesamten Datensatz verbessert.

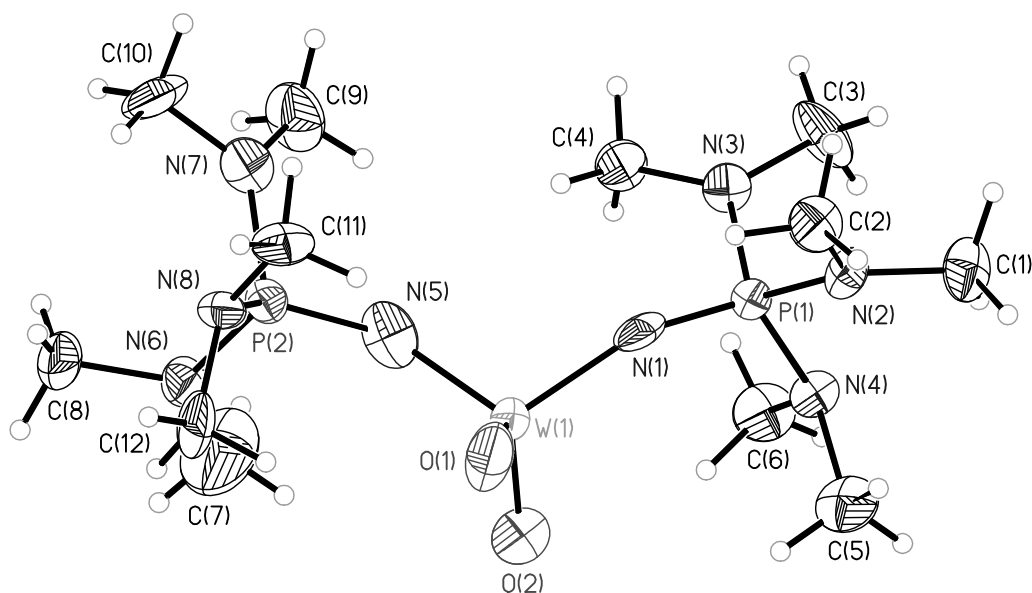


Abbildung 26: ORTEP-Darstellung von $[\text{WO}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ **11** im Kristall.

2.12 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{NPtBu}_3)_2]$ **12**^[4]

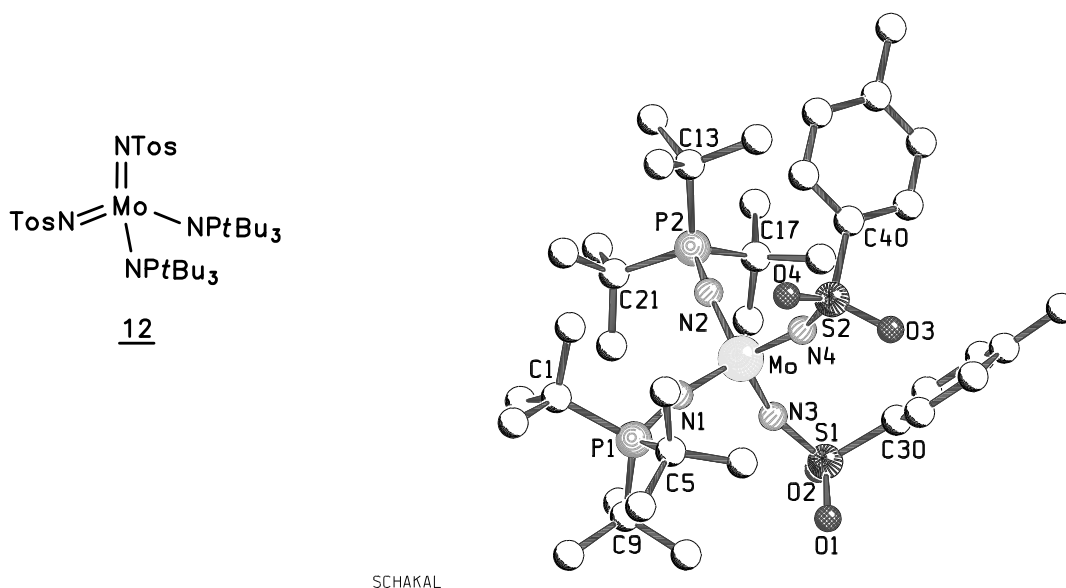


Abbildung 27: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{NPtBu}_3)_2]$ **12** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{MoN}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ |
| Molekulargewicht: | 866.99 |
| Kristallhabitus und-farbe: | dreieckig, gelb |
| Kristallgröße: | $(0.60 \times 0.40 \times 0.25) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.323 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Es wurden im Bereich von $2.02^\circ < \theta < 25.05^\circ$ 8556 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe reduziert sich deren Anzahl auf 6987 [$R_{\text{int.}} = 0.0522$]. 6510 Reflexe erfüllen das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und konnten beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.: 11). In der Elementarzelle befinden sich 4 Moleküle der o.g. Formeleinheit. Die Einheitszelle wurde mit den Zellkonstanten $a = 12.884(2) \text{ \AA}$, $b = 16.846(2) \text{ \AA}$, $c = 20.473(2) \text{ \AA}$, mit dem monoklinen Winkel $\beta = 101.648(13)^\circ$ und dem Zellvolumen von $V = 4352.1(10) \text{ \AA}^3$ verfeinert. Hierzu wurden 40 Reflexe ($4.6^\circ < \Theta < 12.5^\circ$) benutzt.

Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.512 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde auf eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -scans verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 480 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $6987/480 = 35.66$. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0328$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0934$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 1.037$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.411 / -0.706 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

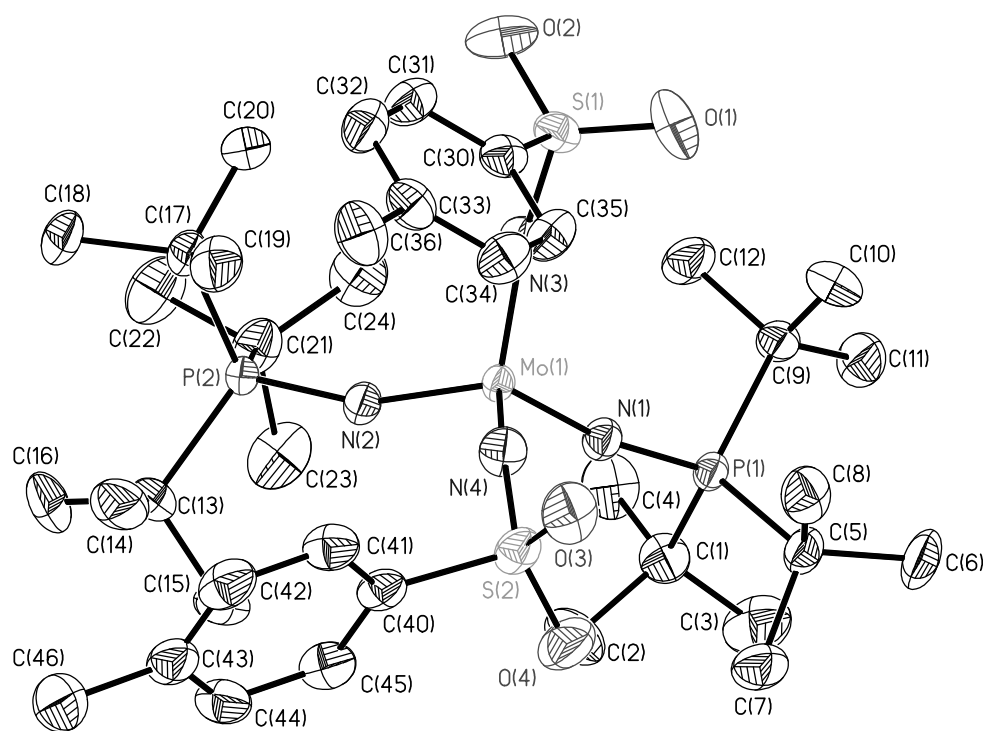


Abbildung 28: ORTEP-Darstellung von $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{NPtBu}_3)_2]$ **12** im Kristall.

2.13 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2\{\text{OP}(\text{iPr}_2)(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\}]$ **13**^[6]

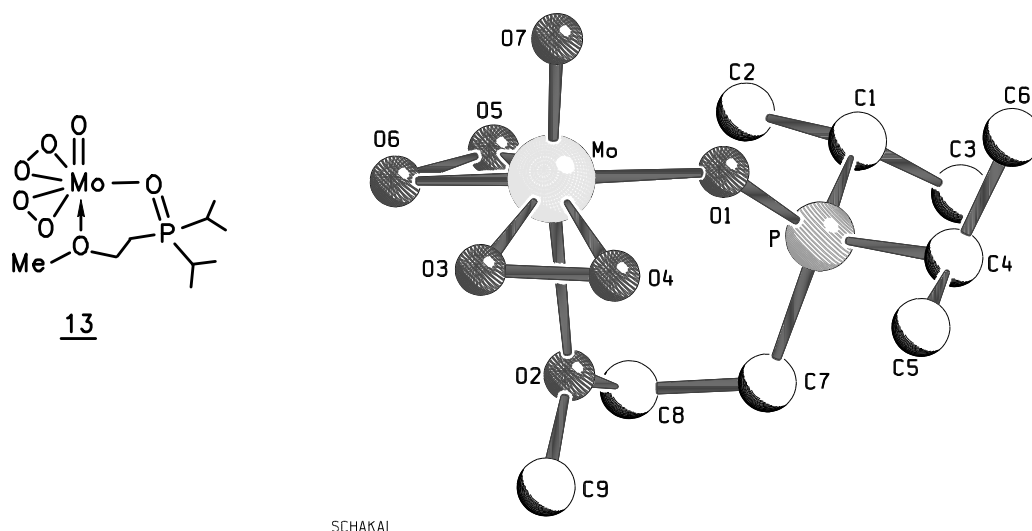


Abbildung 29: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})_2(\eta^2\text{-O}_2)\{(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{iPr}_2\}]$ **13** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{MoO}_7\text{P}$ |
| Molekulargewicht: | 369.17 |
| Kristallhabitus und-farbe: | dreieckig, gelb |
| Kristallgröße: | $(0.40 \times 0.30 \times 0.30) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.690 \text{ Mg/m}^3$) bei $223(2) \text{ K}$ vermessen.

Es wurden im Bereich von $1.60^\circ < \theta < 25.04^\circ$ 3376 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe reduziert sich deren Anzahl auf 2539 [$R_{\text{int.}} = 0.0285$]. 2398 Reflexe erfüllen das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und konnten beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr.: 14). In der Elementarzelle befinden sich 4 Moleküle der o.g. Formeleinheit.

Die Einheitszelle wurde mit den Zellkonstanten $a = 12.930(1) \text{ \AA}$, $b = 17.516(1) \text{ \AA}$, $c = 15.114(1) \text{ \AA}$ mit dem monoklinen Winkel $\beta = 99.803(5)^\circ$ und dem Zellvolumen von $V = 1447.4(2) \text{ \AA}^3$ verfeinert. Hierzu wurden 44 Reflexe ($4.6^\circ < \Theta < 14.4^\circ$) benutzt.

Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 1.038 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde auf eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -scans verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 248 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $2539/248 = 10.24$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden gefunden und isotrop in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0230$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0659$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 0.932$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.338 / -0.452 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

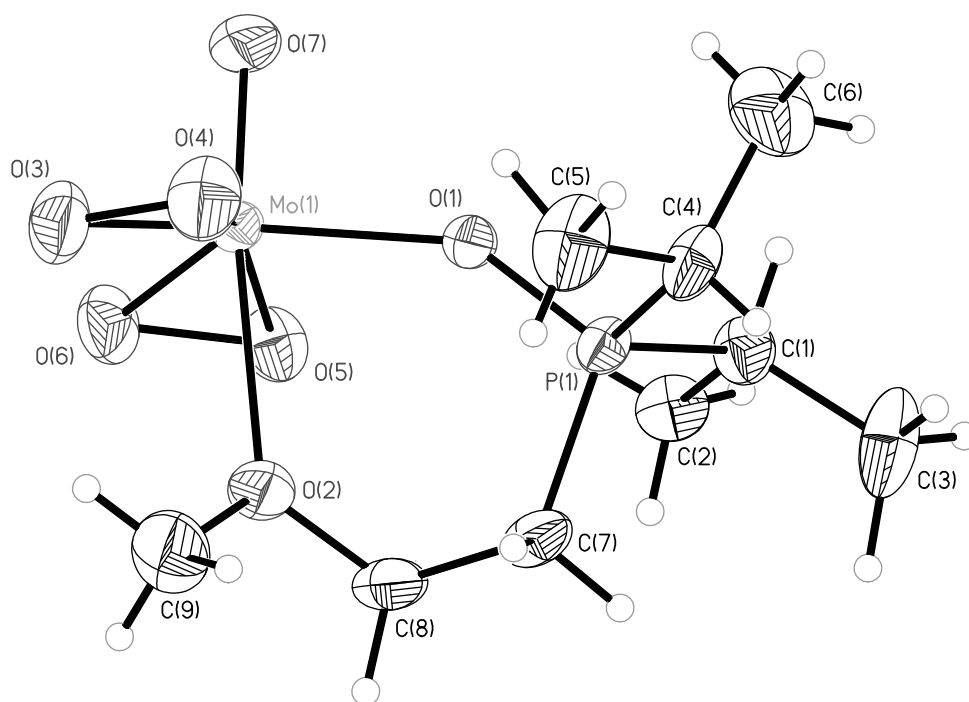


Abbildung 30: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})_2(\eta^2\text{-O}_2)\{(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})i\text{Pr}_2\}]$ **13** im Kristall.

3 LITERATUR

- [1] D.E. Wigley, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol.42, (Hrsg.: K.D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc., New York, **1994**, S.239-482.
- [2] (a) A. Bell, US Pat. 5.194.534, **1993**;
(b) M.P. Coles, V.C. Gibson, *Polymer Bulletin* **1994**, 33, 529-533;
(c) A.Bell, T.J. Coffy, US Pat. 5.639.900, **1997**;
(d) H.W. Turner, V.J. Murphy, US Pat. 5.851.945, **1998**;
(e) S.C.G. Biagini, R.G. Davies, V.C. Gibson, M.R. Giles, E.L. Marshall, M. North, D.A. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 235-236;
(f) G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448-468;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1999**, 38, 428-447.
- [3] Y. Chauvin, H. Olivier, US Pat. 5.589.601, **1996**.
- [4] K. Korn, *Dissertation*, Universität Marburg, **1999**.
- [5] W.A. Nugent, J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*; Wiley, New York, **1988**.
- [6] G. Wahl, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1998**.
- [7] W.R. Thiel, *J. Mol. Catal.* **1997**, 117, 449-454.
- [8] A.L. Spek, PLATON98, *Programm zur geometrischen Auswertung von Strukturdaten*, Universität Utrecht **1998**.
- [9] RECIPE, *Programm im Programmpaket des Stoe-Flächendetektorsystems*, **1997**.
- [10] INTEGRATE, *Programm im Programmpaket des Stoe-Flächendetektorsystems*, **1997**.
- [11] F. Hahn, W. Massa, TWINXLI, *Programm zur Aufbereitung von Beugungsdaten verzwillingter Kristalle*, Marburg, **1997**.

KAPITEL II:

KOORDINATIONSCHEMIE VON PHOSPHOR- UND SCHWEFELYLIDEN AN ELEKTRONENARMEN IMIDOKOMPLEXEN

1 EINLEITUNG

Die große Bedeutung von Phosphoryliden vor allem für die präparative organische Chemie ist seit den ersten Studien von H. STAUDINGER, W. MAYER und den späteren Arbeiten von G. WITTIG allgemein bekannt.^[1]

Der Name Ylid (inneres Salz mit Kohlenstoff als Anion)^[2] liegt darin begründet, daß der Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung sowohl kovalenter (-yl) als auch ionischer Charakter (id) zugeschrieben wird. Das carbanionische Zentrum wird durch ein benachbartes Heteroatom stabilisiert.^[1c] Diese Bindungssituation wird mit zwei resonanzstabilisierten Grenzformen, der Ylid- und Ylenstruktur, die in der folgenden Abbildung dargestellt ist, beschrieben:^[1b,3]

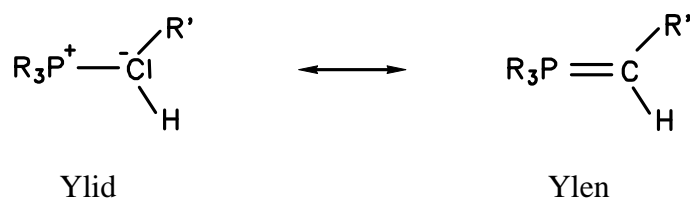


Abbildung 31: Mesomere Grenzstrukturen von Alkylidenphosphoranen (Phosphoryliden).

Die physikalischen Eigenschaften und das Reaktionsverhalten machen jedoch deutlich, daß die tatsächliche Bindungssituation von Alkylidenphosphoranen besser durch die 1,2-zwitterionische Struktur (Ylid) beschrieben wird. Die carbanionische Funktion ist für die wesentlichen Charakteristika der Phosphorylide, nämlich ihre hohe Brønsted- und Lewis-Basizität, ihre Nucleophilie und ihren σ -Donorcharakter, verantwortlich. Letzterer macht Alkylidenphosphorane auch als Komplexliganden in der metallorganischen Chemie

interessant. Vor allem die Übergangsmetalle in ihrer Vielfalt der Oxidationsstufen und Koordinationszahlen eröffnen ein breites Spektrum von Wechselwirkungsmöglichkeiten mit diesem Ligandtyp.

In den Dissertationen von M. SCHOPF^[7] und K. KORTH^[8] wurden Synthesewege zu Phosphonio(methylen)-Komplexen der Metallsäuren $[\text{Re}(\text{NtBu})_3]^+$ und $[\text{Ta}(\text{NtBu})]^{3+}$ herausgearbeitet und deren Reaktivität untersucht. K. KORTH beschäftigte sich weiterhin mit dem Einfluß von Me_3Si -, Me_3Sn - oder I-Substituenten an Phosphoryliden des Typs $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}^1\text{R}^2]$ in Bezug auf deren Reaktivität und Bindungsverhältnisse.^[8]

Neben den Phosphoryliden sind auch Schwefel-, Arsen-, Stickstoff- oder Selenylide bekannt. Vor allem die Schwefelylide^[4] sind wichtige Synthesebausteine in der organischen Chemie.^[5] Im Unterschied zu den Alkylidenphosphoranen wird die Methyleneinheit auf Ketone oder Aldehyde unter der Bildung von Epoxiden übertragen^[6].

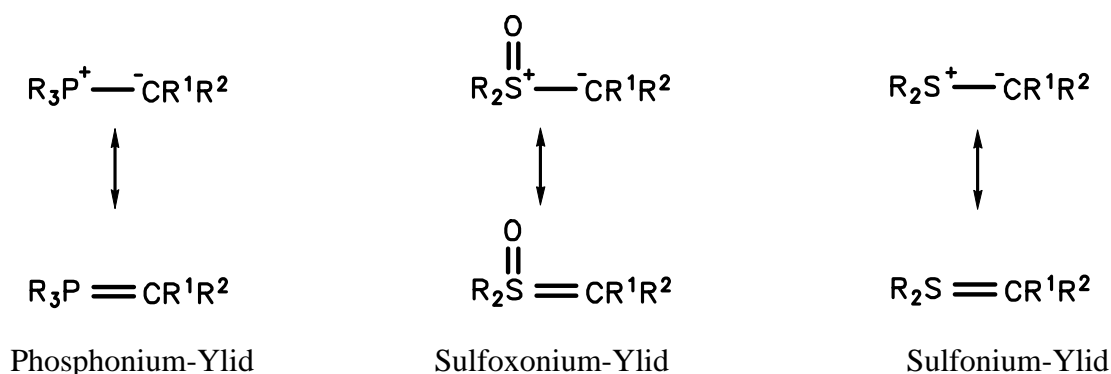


Abbildung 32: Ylid- und Ylen-Mesomeriestrukturen der Phosphor- und Schwefelylidverbindungen.

J. STEPHAN^[9] untersuchte die Koordinationschemie von Schwefelyliden an elektronenarmen Imidometallkomplexen. Hierbei sollten Struktur- und Bindungsverhältnisse sowie Reaktivitätsmuster mit denen der übergangsmetallkomplexierten Phosphorylide verglichen werden.

2 DISKUSSION DER KRISTALLSTRUKTURLÖSUNGEN

2.14 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{PPh}_3=\text{CHPh}]$ **14**^[7]

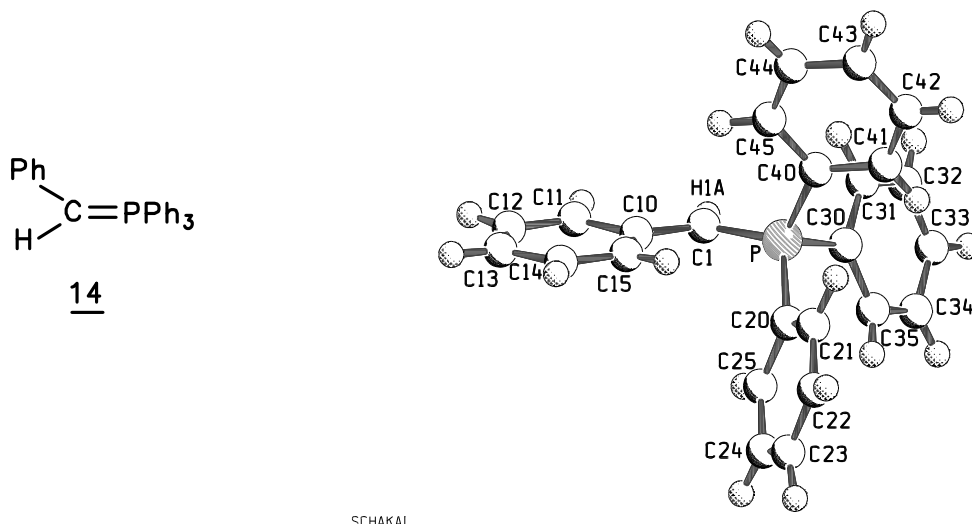


Abbildung 33: Struktur von $[\text{PPh}_3=\text{CHPh}]$ **14** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{P}$ |
| Molekulargewicht: | 352.39 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, orangefarben |
| Kristallgröße: | $(0.45 \times 0.20 \times 0.20) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.214 \text{ Mg/m}^3$) bei 213(2) K vermessen.

Aus 25 Reflexen ($8.8^\circ < \Theta < 12.6^\circ$) wurde die Elementarzelle mit den Zellkonstanten $a = 9.466(6) \text{ \AA}$, $b = 10.979(6) \text{ \AA}$, $c = 18.554(10) \text{ \AA}$, mit dem monoklinen Winkel $\beta = 91.07(6)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) und dem Zellvolumen von $V = 1927.9(19) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Vor der Intensitätsdatensammlung wurde für die Verbindung ein monoklines Kristallsystem und die Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr.: 14) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle bestimmt.

Es wurden im Bereich $2.84^\circ < \theta < 24.99^\circ$ 3490 Reflexe gemessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0576$] wurden 3376 Reflexe als symmetrie-unabhängig sowie durch die $[I > 2\sigma(I)]$ -Grenze 1573 Reflexe als beobachtet registriert. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.70 + 0.55 \text{ tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.147 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine Absorptions-

korrektur, jedoch eine Extinktionskorrektur ($\epsilon = 0.0031(15)$) durchgeführt. Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Patterson-Methode (SHELXS-97).

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Das ylidische H-Atom H(1a) wurde auf einer berechneten Lage frei isotrop verfeinert. Die Positionen aller weiteren Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül. Zur Strukturverfeinerung wurden 320 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Das Reflex/Parameter-Verhältnis beträgt 10.55 (3376/320).

Es ist kein Solvensmolekül in der asymmetrischen Einheit vorhanden. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0802$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1943$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 0.998$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.383 / -0.293 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

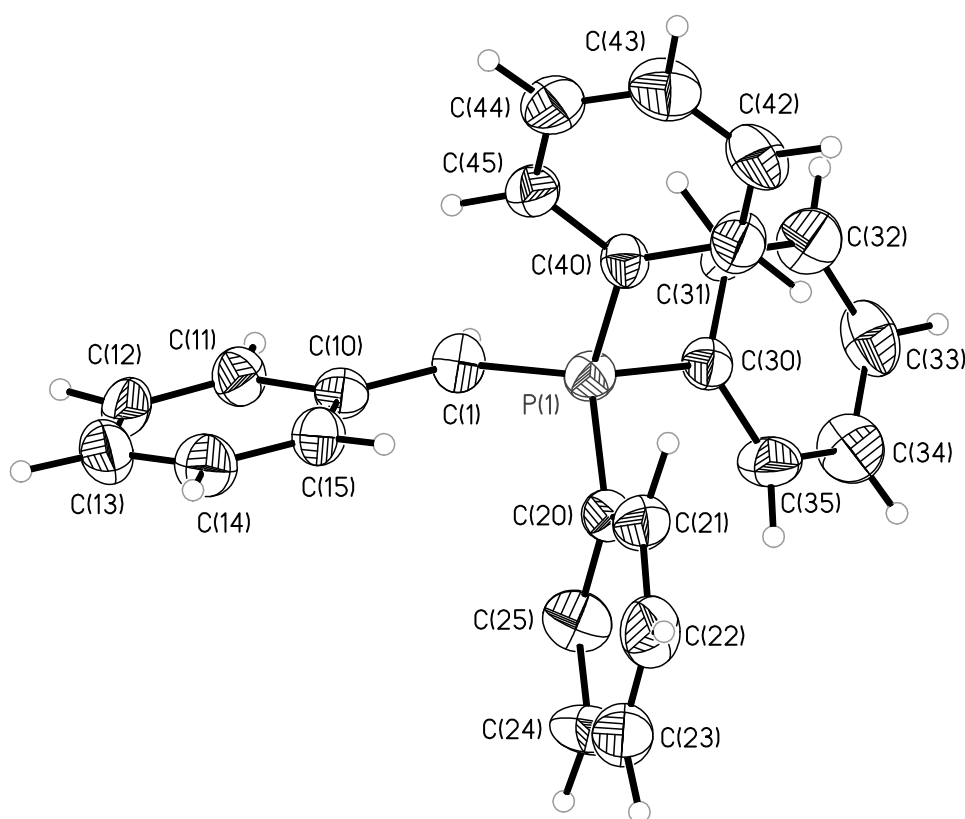
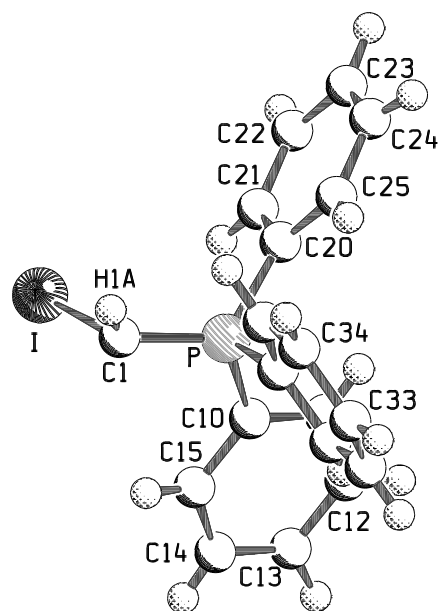
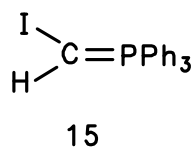


Abbildung 34: ORTEP-Darstellung von $[\text{PPh}_3=\text{CHPh}]$ **14** im Kristall.

2.15 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{PPh}_3=\text{CHI}]$ **15**^[8]



SCHAKAL

Abbildung 35: Struktur von $[\text{PPh}_3=\text{CHI}]$ **15** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{IP}$ |
| Molekulargewicht: | 402.19 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, gelb |
| Kristallgröße: | $(0.50 \times 0.50 \times 0.30) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.632 \text{ Mg/m}^3$) bei 213(2) K vermessen.

Vor der Intensitätsdatensammlung wurde für die Verbindung ein triklines Kristallsystem und die Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle bestimmt. Aus 25 Reflexen ($17.52^\circ < \Theta < 20.02^\circ$) wurde die Elementarzelle mit den Zellkonstanten $a = 8.806(1) \text{ \AA}$, $b = 9.709(1) \text{ \AA}$, $c = 10.819(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 114.210(6)^\circ$, $\beta = 96.441(7)^\circ$, $\gamma = 98.596(7)^\circ$ und dem Zellvolumen von $V = 818.6(6) \text{ \AA}^3$ bestimmt.

Es wurden im Bereich $2.36^\circ < \theta < 24.95^\circ$ 3049 Reflexe gemessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0165$] wurden 2880 Reflexe als symmetrie-unabhängig sowie durch die $[I > 2\sigma(I)]$ -Grenze 2731 Reflexe als beobachtet registriert. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.70 + 0.55 \tan\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 2.045 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine empirische

Absorptionskorrektur mit ψ -scans durchgeführt. Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97).

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Das H-Atom H(1A) wurde auf einer berechneten Lage frei isotrop verfeinert. Die Positionen der sonstigen Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül. Zur Strukturverfeinerung wurden 254 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Das Reflex/Parameter-Verhältnis beträgt 11.34 (2880/254).

Es ist kein Solvensmolekül in der asymmetrischen Einheit vorhanden. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0251$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0688$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{Goof} = 1.061$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.379 / -0.822 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

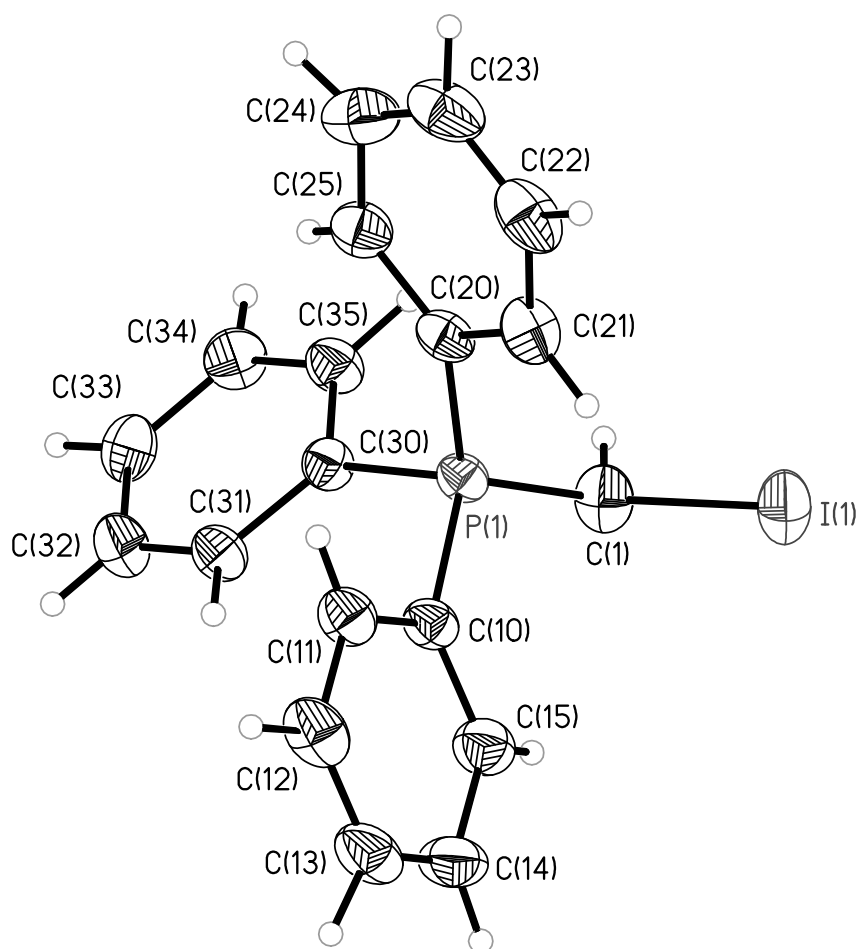


Abbildung 36: ORTEP-Darstellung von $[\text{PPh}_3=\text{CHI}]$ **15** im Kristall.

2.16 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{PPh}_3=\text{CH}(\text{SiMe}_3)]$ **16**^[8]

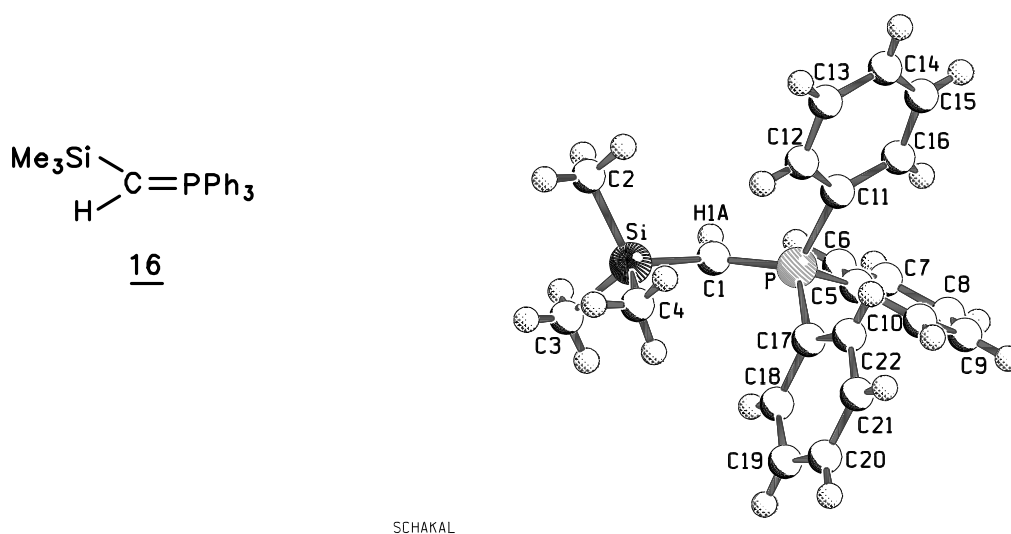


Abbildung 37: Struktur von $[\text{PPh}_3=\text{CH}(\text{SiMe}_3)]$ **16** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{PSi}$ |
| Molekulargewicht: | 348.48 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, gelb |
| Kristallgröße: | $(0.60 \times 0.60 \times 0.30) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Flächendetektor IPDS (Fa. Stoe) mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.151 \text{ Mg/m}^3$) bei $193(2) \text{ K}$ vermessen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr.: 11) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle $a = 11.746(1) \text{ \AA}$, $b = 8.815(1) \text{ \AA}$, $c = 19.442(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92.832(5)^\circ$ und $V = 2010.6(2) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 8000 Reflexen ($2.0^\circ < \Theta < 25.9^\circ$) bestimmt. Die Messung von insgesamt 19074 Reflexen erfolgte im Bereich von $1.98^\circ - 25.90^\circ\Theta$. Davon waren 3890 Reflexe symmetrieunabhängig [$R_{\text{int.}} = 0.0525$] und 25605 Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] konnten beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ϕ -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.197 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Mit Hilfe von 317 Parametern (SHELXL-97) wurde die Struktur verfeinert. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $3890/317 = 12.27$.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0382$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0881$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 0.864$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.322 / -0.299 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Das H-Atom H(1A) wurde auf einer berechneten Lage frei isotrop verfeinert. Die Positionen der sonstigen Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

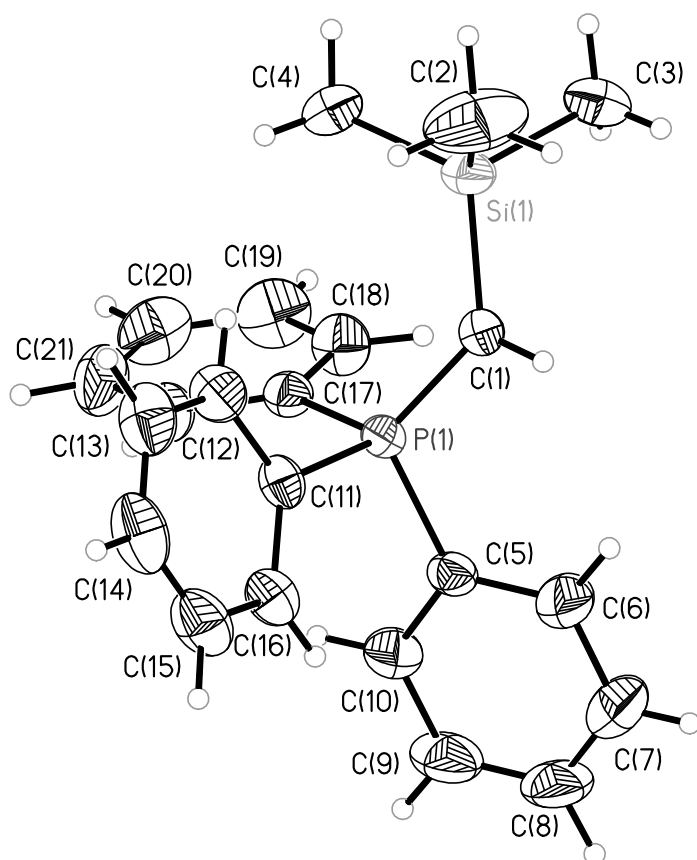


Abbildung 38: ORTEP-Darstellung von $[\text{PPh}_3=\text{CH}(\text{SiMe}_3)]$ **16** im Kristall.

2.17 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{PPh}_3=\text{CI}(\text{SiMe}_3)]$ **17**^[8]

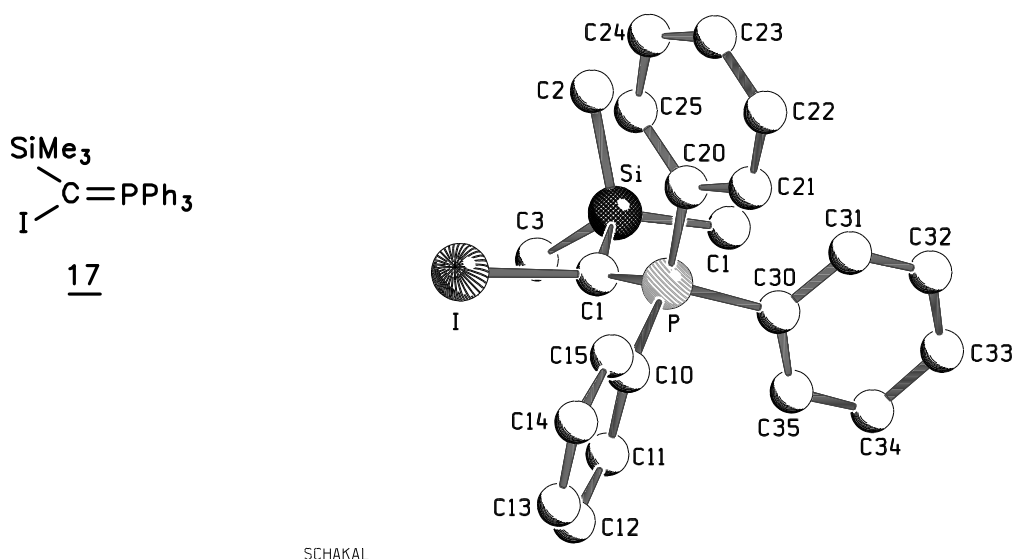


Abbildung 39: Struktur von $[\text{PPh}_3=\text{CI}(\text{SiMe}_3)]$ **17** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{IPSi}$ |
| Molekulargewicht: | 474.37 |
| Kristallhabitus und-farbe: | plättchenförmig, hellrot |
| Kristallgröße: | $(0.30 \times 0.20 \times 0.10) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.482 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr.: 11) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle $a = 13.383(2) \text{ \AA}$, $b = 9.413(2) \text{ \AA}$, $c = 17.059(2) \text{ \AA}$, der monokline Winkel $\beta = 98.305(9)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) und das Zellvolumen $V = 2126.5(7) \text{ \AA}^3$ wurden mit Hilfe von 38 Reflexen ($1.81^\circ < \theta < 25.03^\circ$) bestimmt. Es wurden im Bereich von $1.81^\circ < \theta < 25.03^\circ$ 4083 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0397$] reduzierte sich deren Anzahl auf 3038 symmetrieunabhängige Reflexe. Es wurden 2494 Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ beobachtet. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 1.640 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 282 Parameter (SHELXL-97) herangezogen, wodurch ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $3038/282 = 10.77$ erhalten wurde. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Sämtliche Wasserstoffatome wurden gefunden und isotrop in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

Am Ende der Strukturlösung und -verfeinerung resultierten die Werte $R = 0.0335$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$) und $wR2 = 0.0911$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) sowie ein GooF-Wert von 1.024. Die Restelektronendichte beträgt $+0.463 / -0.556 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

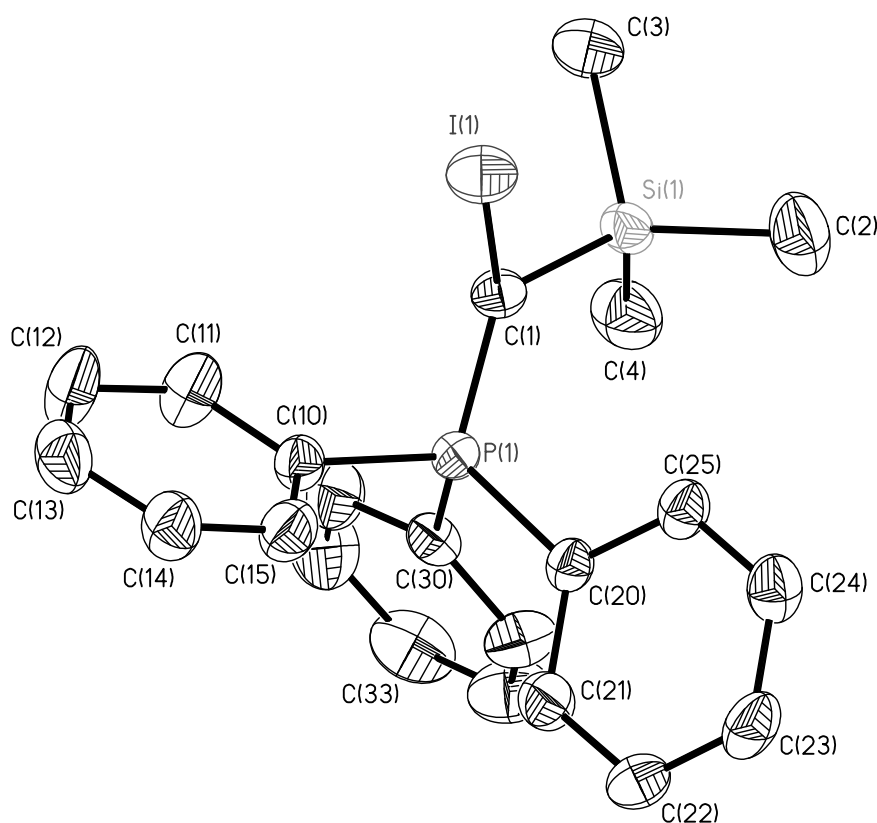


Abbildung 40: ORTEP-Darstellung $[\text{PPh}_3=\text{Cl}(\text{SiMe}_3)]$ **17** im Kristall.

2.18 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{PPh}_3=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2]$ **18**^[8]

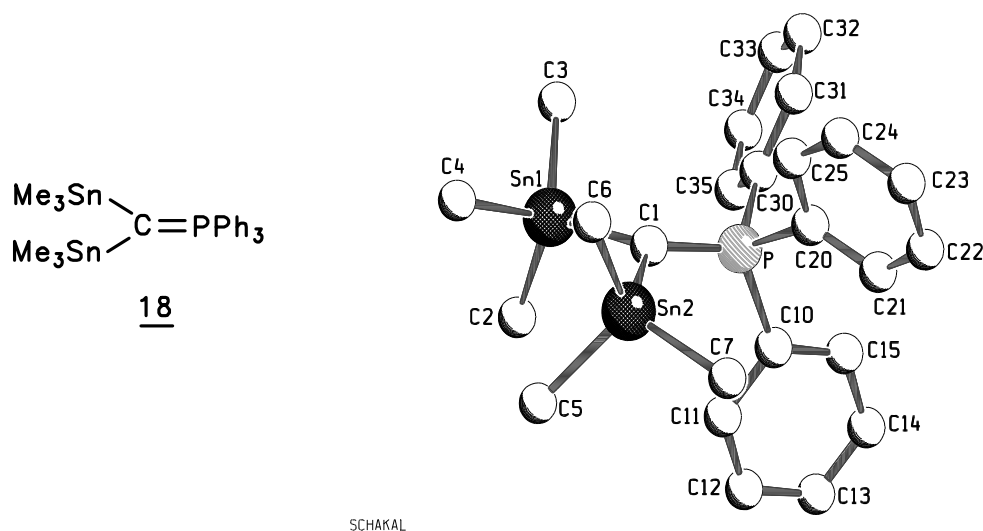


Abbildung 41: Struktur von $[\text{PPh}_3=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2]$ **18** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{PSn}_2$ |
| Molekulargewicht: | 601.86 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, gelb |
| Kristallgröße: | (0.40 x 0.20 x 0.10) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.536 \text{ Mg/m}^3$) bei 203(2) K vermessen.

Mit Hilfe von 25 Reflexen ($16.38^\circ < \Theta < 20.37^\circ$) wurde die Elementarzelle mit den Zellkonstanten $a = 9.391(1) \text{ \AA}$, $b = 11.572(2) \text{ \AA}$, $c = 12.783(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 76.790(9)^\circ$, $\beta = 80.270(8)^\circ$, $\gamma = 75.780(8)^\circ$ und dem Zellvolumen von $V = 1301.5(3) \text{ \AA}^3$ verfeinert. Vor der Intensitätsdatensammlung wurde für die Verbindung ein triklinisches Kristallsystem und die Raumgruppe $\bar{P}1$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle bestimmt.

Es wurden im Bereich $2.22^\circ < \theta < 24.97^\circ$ 4862 Reflexe gemessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0163$] wurden 4545 Reflexe als symmetrie-unabhängig sowie durch die $[I > 2\sigma(I)]$ -Grenze 4202 Reflexe als beobachtet registriert. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.65 + 0.95 \text{ tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 1.988 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -scans durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Sämtliche Wasserstoffatome bis auf die Methylprotonen an C(5) wurden gefunden und isotrop verfeinert. Die H-Atome an C(5) wurden berechnet und entsprechend dem C-Atom mit festgesetzten Temperaturfaktoren behandelt. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

Zur Strukturverfeinerung wurden 338 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Das Reflex/Parameter-Verhältnis beträgt 13.45 (4545/338).

Es ist kein Solvensmolekül in der asymmetrischen Einheit vorhanden. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0540$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1582$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 1.120$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.742 / -2.075 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, die um die beiden Zinnatome Sn(1) und Sn(2) lokalisiert ist. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt, da keine verbesserten R- und $wR2$ -Werte resultierten.

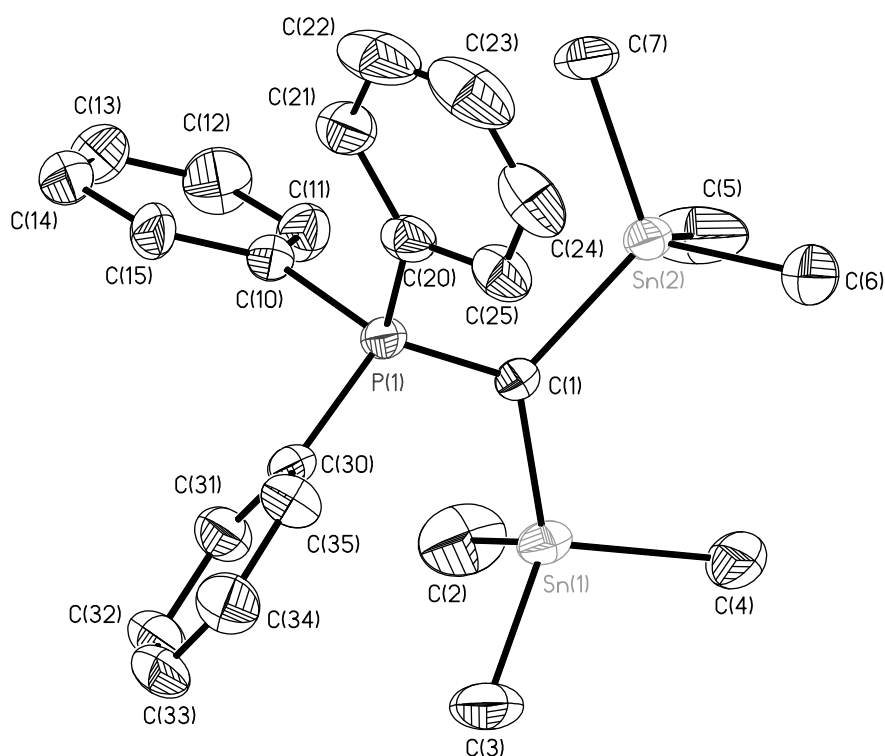


Abbildung 42: ORTEP-Darstellung von $[\text{PPh}_3=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2]$ **18** im Kristall.

2.19 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3(\text{CH-PPh}_3)]$ **19**^[7]

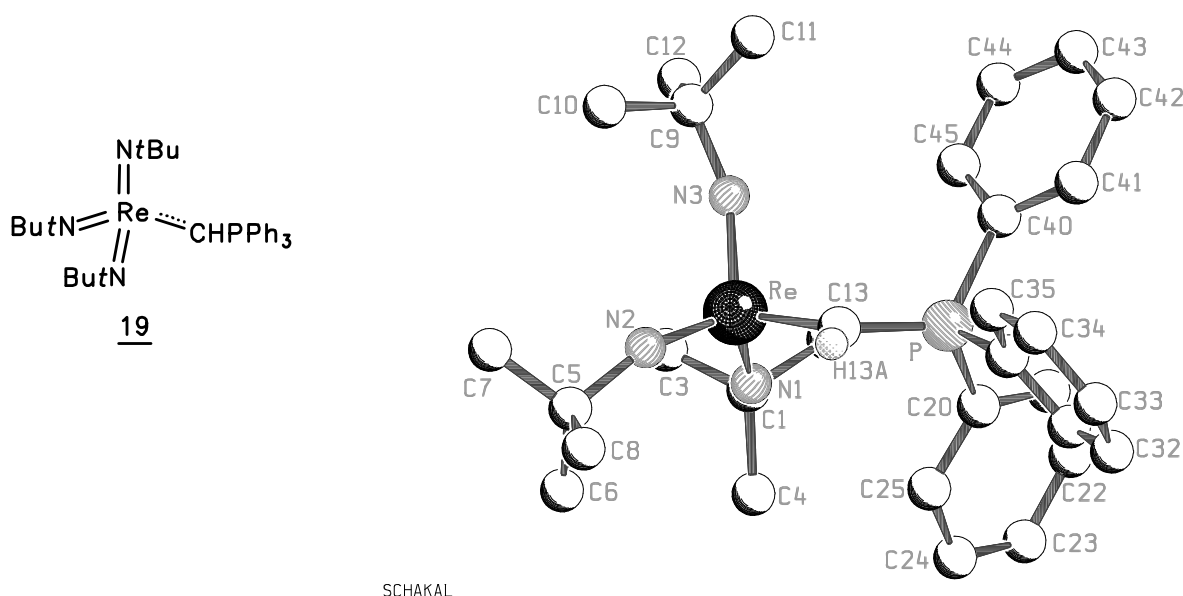


Abbildung 43: Struktur von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3(\text{CH-PPh}_3)]$ **19** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{PRe}$ |
| Molekulargewicht: | 674.85 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, orangefarben |
| Kristallgröße: | (0.40 x 0.20 x 0.10) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.410 \text{ Mg/m}^3$) bei 213(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr.: 14) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle $a = 17.500(6) \text{ \AA}$, $b = 9.858(1) \text{ \AA}$, $c = 18.438(2) \text{ \AA}$, der monokline Winkel $\beta = 91.37(2)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) und das Zellvolumen $V = 3180.0(11) \text{ \AA}^3$ wurden mit Hilfe von 25 Reflexen ($20.8^\circ < \Theta < 22.8^\circ$) bestimmt. Es wurden im Bereich von $2.21^\circ < \theta < 24.99^\circ$ 5213 Reflexe gemessen. Durch Mittelung [$R_{\text{int.}} = 0.0189$] reduzierte sich deren Anzahl auf 5036 symmetrieunabhängige Reflexe. Es wurden 3796 Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ beobachtet. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.64 + 0.75 \text{ tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 3.893 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 338 Parameter (SHELXL-97) herangezogen,

wodurch sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $5036/338 = 14.90$ ergibt. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome bis auf das ylidische Proton an C(13) wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. H(13A) wurde auf der berechneten Lage mit einem guten Temperaturfaktor isotrop behandelt und verfeinert.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

Am Ende der Strukturlösung und -verfeinerung resultierten die Werte $R = 0.0467$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$) und $wR2 = 0.1755$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) sowie ein GooF-Wert von 0.791. Die Restelektronendichte beträgt $+1.742 / -2.075 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, die um das Rheniumzentrum gestreut ist. Auf eine Absorptionskorrektur mit Hilfe von ψ -scans wurde verzichtet, da keine verbesserten R- und $wR2$ -Werte resultierten.

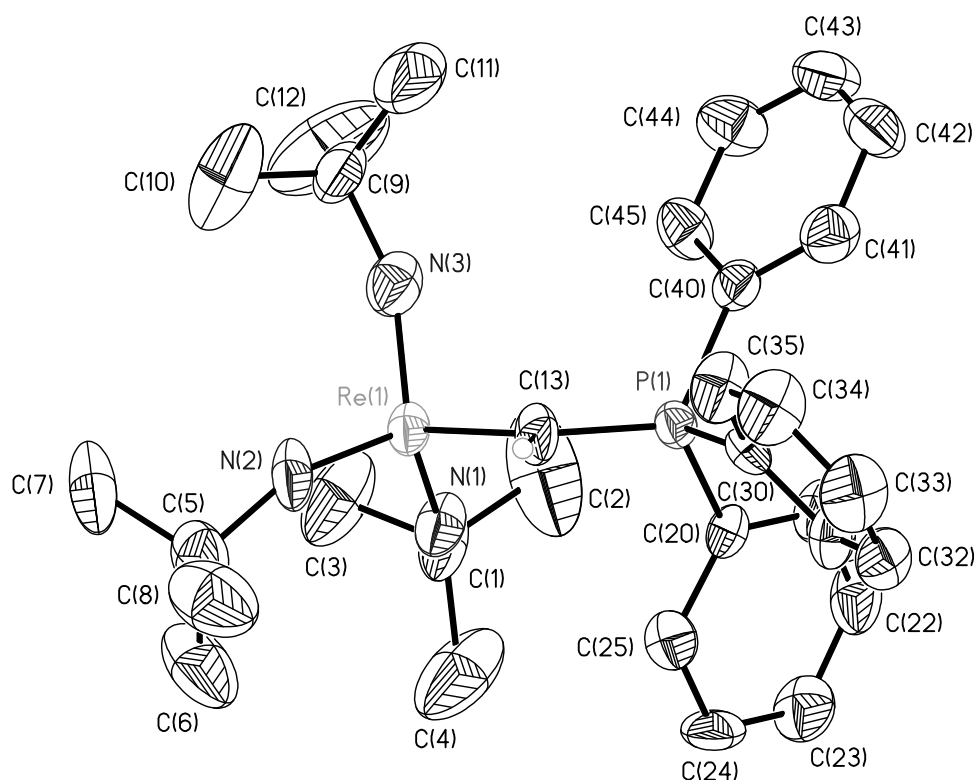


Abbildung 44: ORTEP-Darstellung von $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3(\text{CH-PPh}_3)]$ **19** im Kristall.

2.20 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{SiMeCl}_2)\text{-PPh}_3\}]$ **20**^[8]

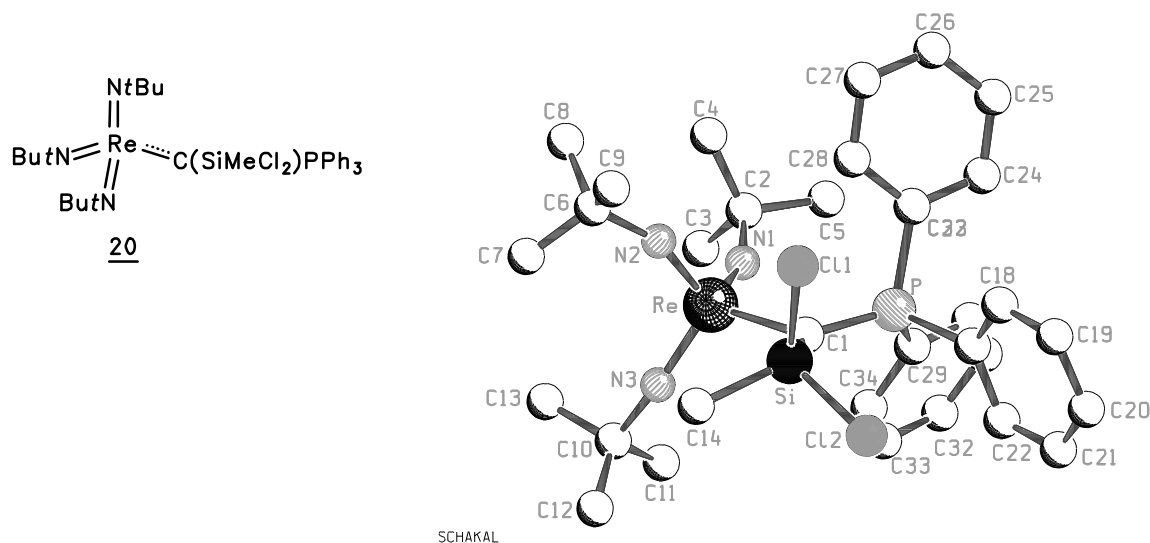


Abbildung 46: Struktur $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{SiMeCl}_2)\text{-PPh}_3\}]$ **20** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{PReSi}$ |
| Molekulargewicht: | 787.87 |
| Kristallhabitus und-farbe: | stäbchenförmig, gelb |
| Kristallgröße: | $(0.70 \times 0.30 \times 0.20) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.445 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Mit Hilfe von 38 Reflexe ($10.09^\circ < \Theta < 22.95^\circ$) wurde die Elementarzelle mit den Zellkonstanten $a = 10.192(6) \text{ \AA}$, $b = 19.308(1) \text{ \AA}$, $c = 20.273(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 107.94(5)^\circ$, $\beta = 103.28(5)^\circ$, $\gamma = 96.41(4)^\circ$ und dem Zellvolumen von $V = 3621(3) \text{ \AA}^3$ verfeinert. Vor der Intensitätsdatensammlung wurde für die Verbindung ein triklinisches Kristallsystem und die Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle bestimmt.

Es wurden im Bereich $1.83^\circ < \theta < 25.00^\circ$ 14700 Reflexe gemessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.1717$] wurden 12436 Reflexe als symmetrieunabhängig sowie durch die $[I > 2\sigma(I)]$ -Grenze 10066 Reflexe als beobachtet registriert. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 3.604 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine Absorptionskorrektur mit DIFABS durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Es befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül. Die noch vorhandene sehr hohe Restelektronendichte von $+2.155 / -5.223 \text{ eÅ}^{-3}$ ist um das Rhenium-Metallzentrum lokalisiert. Die relativ hohen R-Werte der Messung sind auf Unregelmäßigkeiten im Kristall zurückzuführen, denen jedoch keine Systematik zugrunde liegt.

Zur Strukturverfeinerung wurden 741 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Das Reflex/Parameter-Verhältnis beträgt 16.78 (12436/741).

Es ist kein Solvensmolekül in der asymmetrischen Einheit vorhanden.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0726$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1856$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 1.324$ abgeschlossen.

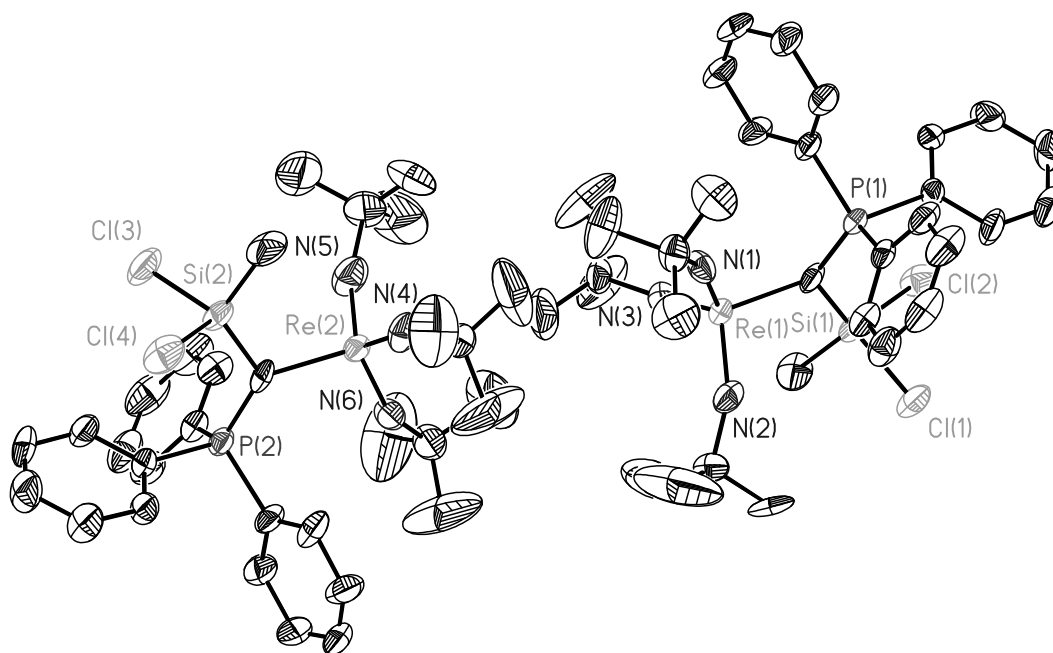


Abbildung 47: ORTEP-Darstellung von $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SiMeCl}_2)\text{-PPh}_3\}]$ **20** im Kristall.

2.21 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{I})\text{-PPh}_3\}]$ **21**^[8]

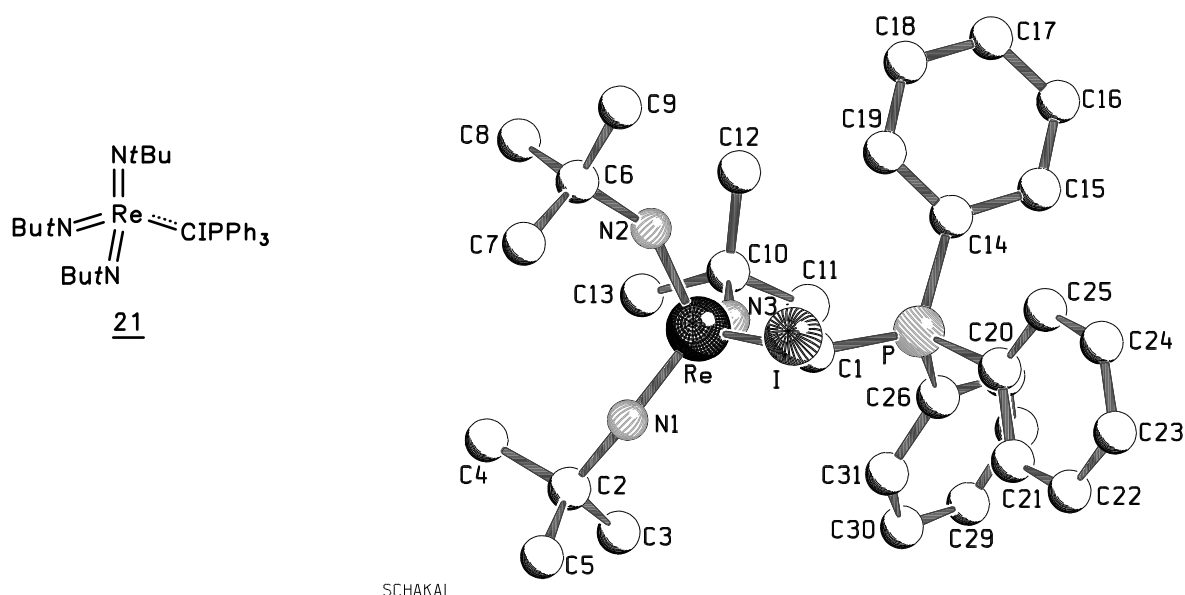


Abbildung 48: Struktur von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{I})\text{-PPh}_3\}]$ **21** im Kristall

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{62}\text{H}_{84}\text{I}_2\text{N}_6\text{P}_2\text{Re}_2$ |
| Molekulargewicht: | 805.99 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmiges Plättchen, rot |
| Kristallgröße: | (0.50 x 0.30 x 0.10) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.638 \text{ Mg/m}^3$) bei 213(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c (Nr.: 15) mit 8 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle $a = 18.306(2) \text{ \AA}$, $b = 9.821(2) \text{ \AA}$, $c = 37.048(5) \text{ \AA}$, der monokline Winkel $\beta = 102.776(10)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) und das Zellvolumen $V = 6496.1(15) \text{ \AA}^3$ wurden mit Hilfe von 25 Reflexen ($18.22^\circ < \Theta < 20.80^\circ$) bestimmt.

Es wurden im Bereich von $2.25^\circ < \theta < 26.00^\circ$ 6453 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.1387$] reduzierte sich deren Anzahl auf 6346 symmetrieunabhängige Reflexe. Es wurden 4969 Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ beobachtet. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.64 + 0.62\text{tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 4.764 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit Hilfe von ψ -scans durchgeführt. Die Lösung erfolgte mit Hilfe der

Methode SIR-97 (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 343 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus resultiert ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $6346/343 = 18.50$.

Es wurde eine Untergrundkorrektur vor der Strukturlösung durchgeführt. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

Am Ende der Strukturlösung und -verfeinerung resultierten die Werte $R = 0.0425$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$) und $wR2 = 0.1405$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) sowie ein GooF-Wert von 1.012. Die Restelektronendichte beträgt $+1.461 / -1.363 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die verbleibende Restelektronendichte ist um das Rhenium-Metallzentrum lokalisiert, die nicht durch die Absorptionskorrektur eliminiert werden konnte.

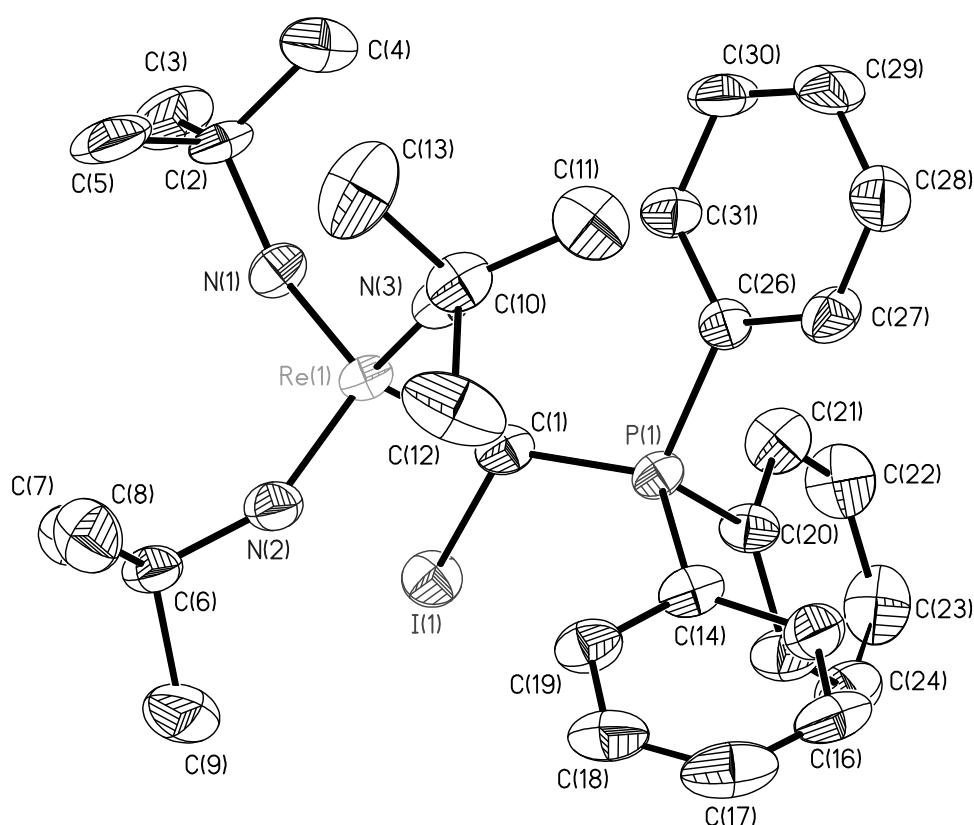


Abbildung 49: ORTEP-Darstellung von $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{I})\text{-PPh}_3\}]$ **21** im Kristall.

2.22 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{-PPh}_3\}]$ **22**^[8]

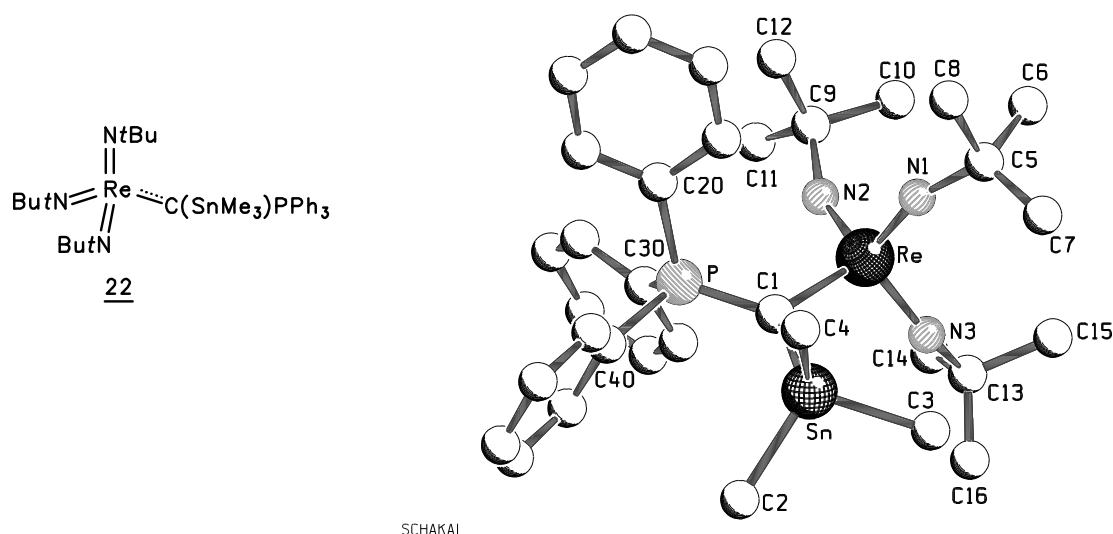


Abbildung 50: Struktur von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{-PPh}_3\}]$ **22** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{PReSn}$ |
| Molekulargewicht: | 837.64 |
| Kristallhabitus und-farbe: | ovales Plättchen, gelb-orange |
| Kristallgröße: | $(0.30 \times 0.21 \times 0.09) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Flächendetektor IPDS (Fa. Stoe) mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.495 \text{ Mg/m}^3$) bei 193(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr.: 11) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle $a = 11.094(2) \text{ \AA}$, $b = 18.021(5) \text{ \AA}$, $c = 37.250(6) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92.832(5)^\circ$ und $V = 7445(3) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 691 Reflexen ($1.6^\circ < \Theta < 22^\circ$) bestimmt. Die Messung von insgesamt 34786 Reflexen erfolgte im Bereich von $1.57^\circ < \theta < 22.34^\circ$. Davon waren 9470 Reflexe symmetrieunabhängig [$R_{\text{int.}} = 0.0911$] und 6423 Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] konnten beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ϕ -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 3.987 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur mittels FACEIT durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Mit Hilfe von 743 Parametern und 18 Einschränkungen (SHELXL-97) wurde die Struktur verfeinert. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $9470/743 = 12.75$.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0374$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0862$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 0.875$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.065 / -2.325 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Die *tert.*-Butylgruppen an C(5) und C(13) sind stark fehlgeordnet. Den Methylgruppen an {C(6), C(7), C(8)} sowie {C(14), C(15), C(16)} wurden jeweils Splitlagen zugeordnet. Den Methyl-C-Atomen der *tert.*-Butylgruppe an C(5) wird jeweils eine 50%-ige Besetzung zugeordnet, den C-Atomen der *tert.*-Butylgruppe an C(13) werden Besetzungsfaktoren von 10.650 für {C(14A), C(15A), C(16A)} und 10.350 für {C(14B), C(15B), C(16B)} zugewiesen. Des weiteren wurde der Befehl SADI angewandt, um die Abstände zwischen den Kohlenstoff-Atomen konstant zu halten. Verfeinerungscyclen ohne den Befehl SADI konnten nicht durchgeführt werden. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

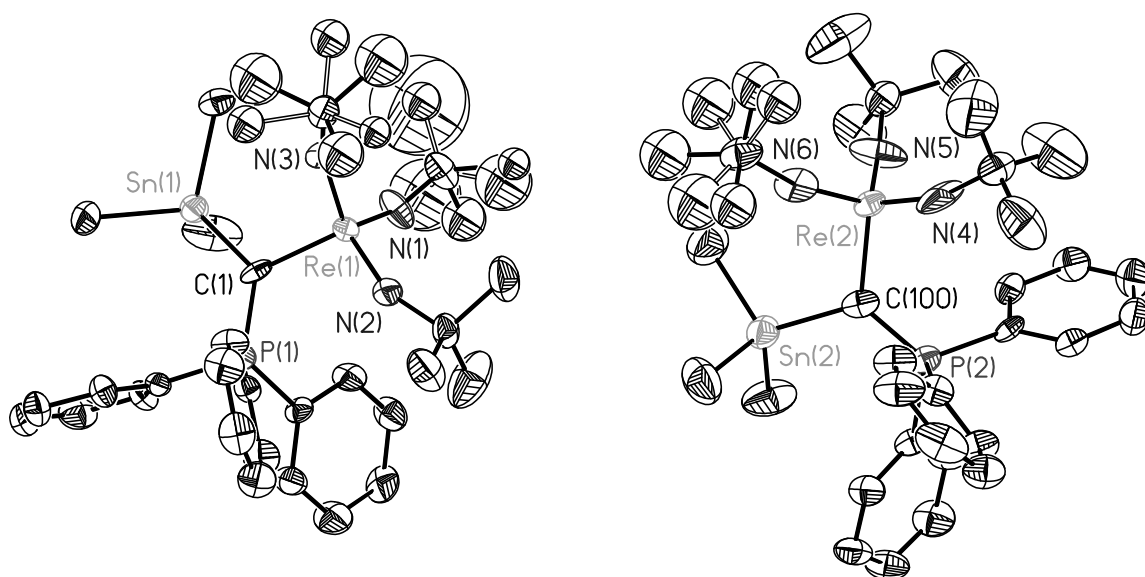


Abbildung 51: ORTEP-Darstellung von $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{-PPh}_3\}]$ **22** im Kristall.

2.23 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3(\text{CH-PPh}_3) * \text{CuI}]$ 23^[7]

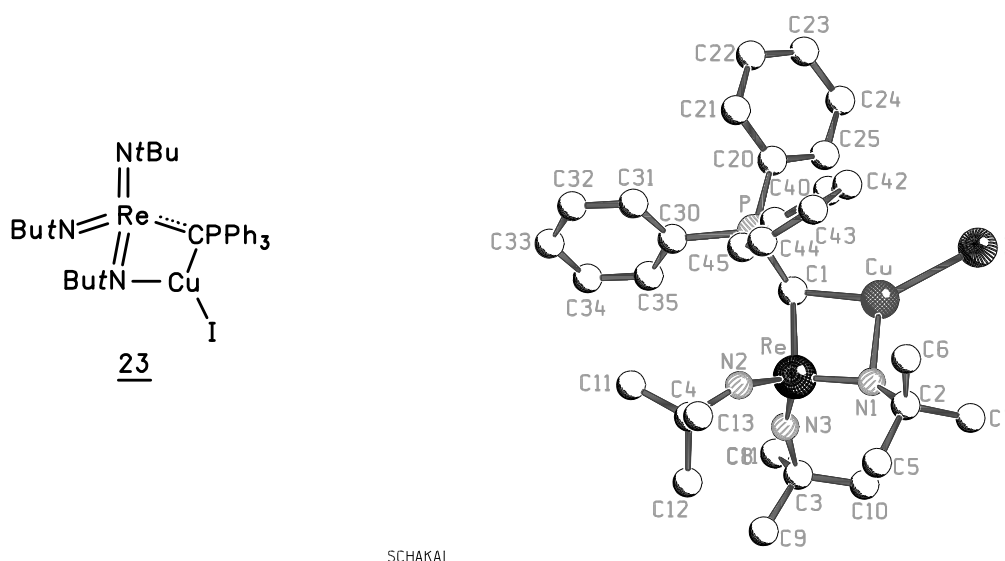


Abbildung 52: Struktur von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3(\text{CH-PPh}_3) * \text{CuI}]$ 23 im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{68}\text{H}_{83}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_6\text{P}_2\text{Re}_2$ |
| Molekulargewicht: | 1799.62 |
| Kristallhabitus und-farbe: | plättchenförmig, orangefarben |
| Kristallgröße: | $(0.40 \times 0.30 \times 0.1) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.575 \text{ Mg/m}^3$) bei 213(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle $a = 9.919(1) \text{ \AA}$, $b = 19.518(2) \text{ \AA}$, $c = 20.735(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.72(1)^\circ$, $\beta = 81.88(1)^\circ$, $\gamma = 86.90(1)^\circ$ und das Zellvolumen $V = 3794.1(7) \text{ \AA}^3$ wurden mit Hilfe von 25 Reflexen ($20.8^\circ < \Theta < 22.8^\circ$) bestimmt.

Es wurden im Bereich von $2.33^\circ < \theta < 26.22^\circ$ 14421 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0286$] reduzierte sich deren Anzahl auf 13405. Es wurden 8847 Reflexe der Intensitätsgrenze [$I > 2\sigma(I)$] beobachtet. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.69 + 0.61 \text{ tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 4.628 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit Hilfe von ψ -scans durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 726 Parameter und 5 Einschränkungen (SHELXL-97) herangezogen. Daraus resultiert ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $13405/726 = 18.46$.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Rheniummoleküle. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Dem Kohlenstoff-Atom C(91), einer Methylgruppe der *tert.*-Butyleinheit an C(82), wurden 2 Splitlagen zugeordnet, die jeweils zu 50% besetzt sind.

Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Lösungsmittelmolekül Pentan. C(95) mußte ebenfalls gesplittet werden. C(95A) und C(95B) besitzen jeweils 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Lösungsmittelmolekül ist stark fehlgeordnet. Dies schlägt sich in den hohen Temperaturfaktoren nieder. Weitere Definitionen von Splitlagen führten zu keinem Erfolg in der Verfeinerung.

Am Ende der Strukturlösung resultierten die Werte $R = 0.0457$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$) und $wR2 = 0.1432$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) sowie ein GooF-Wert von 0.854. Die Restelektronendichte beträgt $+0.667 / -0.717 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

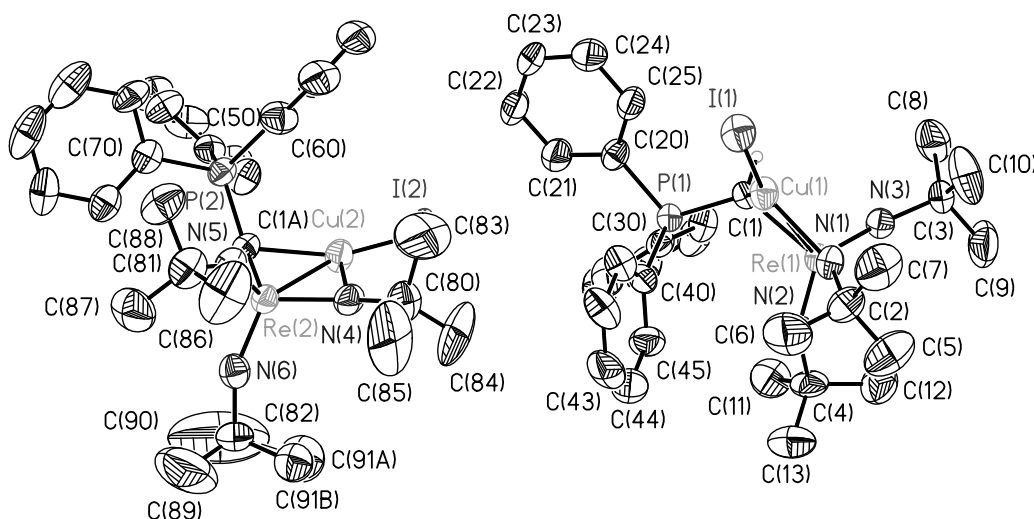


Abbildung 53: ORTEP-Darstellung $[\text{Re}(\text{NtBu})_3(\text{CH-PPh}_3) * \text{CuI}]$ **23** im Kristall.

2.24 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{CO-NHtBu})\text{-PPh}_3\}]$ **24**^[8]

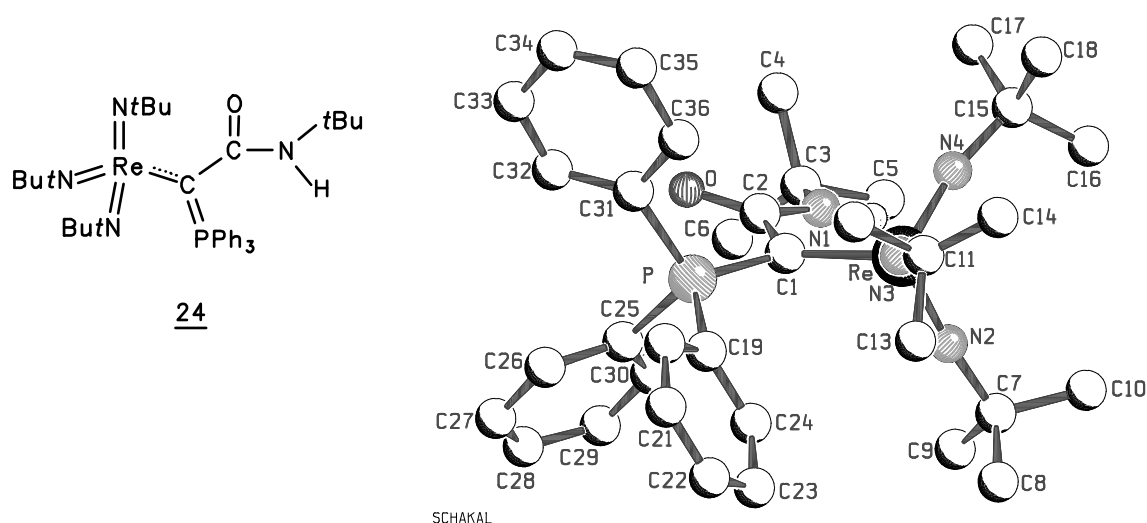


Abbildung 54: Struktur von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{CO-NHtBu})\text{-PPh}_3\}]$ **24** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{OPRe}$ |
| Molekulargewicht: | 769.45 |
| Kristallhabitus und-farbe: | würfelförmig, gelb-orange |
| Kristallgröße: | $(0.30 \times 0.30 \times 0.25) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.339 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle $a = 12.894(2) \text{ \AA}$, $b = 16.677(5) \text{ \AA}$, $c = 17.859(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.37(3)^\circ$, $\beta = 89.17(2)^\circ$, $\gamma = 87.56(2)^\circ$ und das Zellvolumen $V = 3817.9(15) \text{ \AA}^3$ wurden mit Hilfe von 25 Reflexen ($17.6^\circ < \theta < 19.7^\circ$) bestimmt.

Es wurden im Bereich von $2.20^\circ < \theta < 25.01^\circ$ 13896 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0388$] reduzierte sich deren Anzahl auf 13388. Es wurden 8504 Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ beobachtet. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.60 + 0.52 \text{ tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 3.255 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine Absorptionskorrektur mit ψ -scans durchgeführt. Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 823 Parameter und 15 Einschränkungen (SHELXL-97) herangezogen. Dies führte zu einem Reflex/Parameter-Verhältnis von $13388/823 = 16.27$.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Rheniummoleküle. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Das C-Atom C(16), einer Methylgruppe der *tert.*-Butyleinheit an C(15) besitzt einen sehr hohen Temperaturfaktor. Die Definition von Splitlagen führte jedoch zu keiner stabilen Verfeinerung der Atomlagen. Somit besitzt C(16) große Auslenkungsparameter. Dies drückt sich in einem hohen Schwingungsellipsoid des C-Atoms aus. Den Kohlenstoff-Atomen C(51), C(52) und C(53) - den Methylgruppen der *tert.*-Butyleinheit an C(50), wurden jeweils 2 Splitlagen mit Besetzungsfaktoren von 10.500 zugeordnet.

Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

Am Ende der Strukturlösung resultierten die Werte $R = 0.0604$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$) und $wR2 = 0.1587$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) sowie ein GooF-Wert von 1.018. Die Restelektronendichte beträgt $+1.216 / -2.000 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

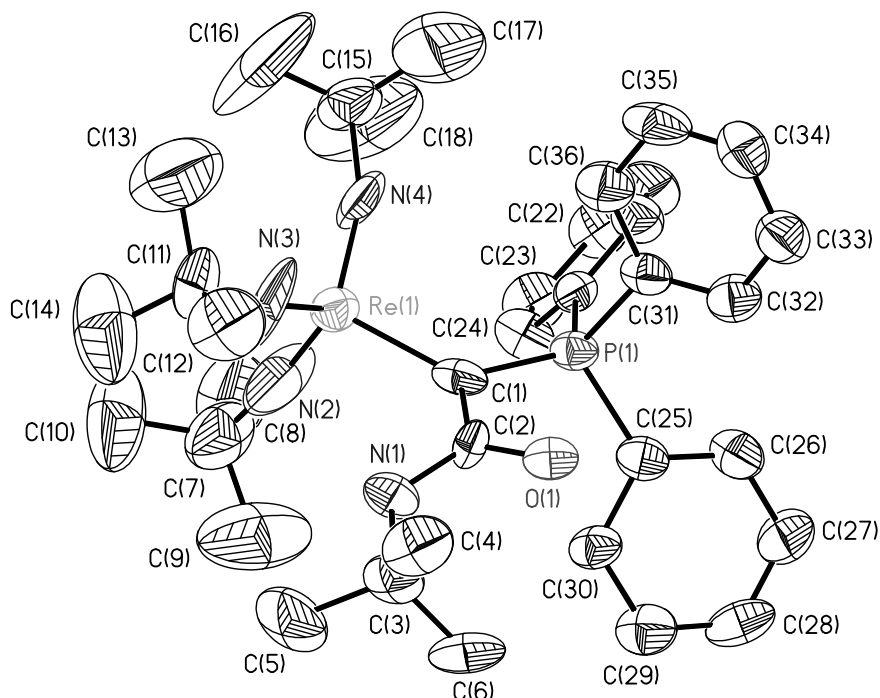


Abbildung 55: ORTEP-Darstellung von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{C}(\text{CO-NHtBu})\text{-PP1h}_3\}]$ **24** im Kristall.

2.25 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{CPh}_2\text{C}(\text{O})\text{CH-PPh}_3\}]$ 25^[8]

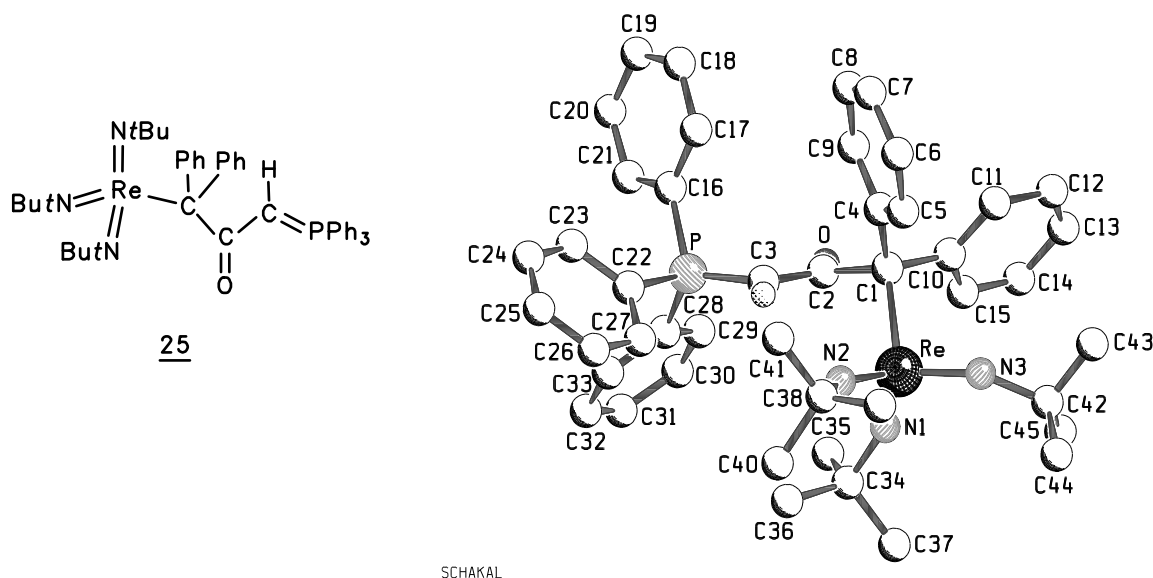


Abbildung 56: Struktur von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{CPh}_2\text{C}(\text{O})\text{CH-PPh}_3\}]$ 25 im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{OPRe}$ |
| Molekulargewicht: | 869.07 |
| Kristallhabitus und-farbe: | stäbchenförmig, gelb |
| Kristallgröße: | (0.50 x 0.30 x 0.1) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.373 \text{ Mg/m}^3$) bei 193(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr.: 11) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle mit den Zellkonstanten $a = 19.099(1) \text{ \AA}$, $b = 11.338(1) \text{ \AA}$, $c = 19.496(1) \text{ \AA}$, dem monoklinen Winkel $\beta = 95.335(9)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) und dem Zellvolumen $V = 4203.5(5) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 25 Reflexen ($17.5^\circ < \theta < 19.8^\circ$) bestimmt.

Die Messung von insgesamt 7623 Reflexen erfolgte im Bereich von $2.27^\circ < \theta < 25.00^\circ$. Davon waren 7386 Reflexe symmetrieunabhängig [$R_{\text{int.}} = 0.0489$]. Entsprechend dem $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium konnten 5326 Reflexe beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.65 + 0.47 \text{ tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 2.964 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mittels ψ -scans durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Mit Hilfe von 472 Parametern und 18 Einschränkungen (SHELXL-97) wurde die Struktur verfeinert. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $7386/472 = 15.65$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Kohlenstoffatome, C(43), C(44) und C(45), der Methylgruppen der *tert.*-Butyleinheit an C(42) besitzen hohe Auslenkungsparameter. Beim Versuch, Splitlagen zu definieren, konnten die C-Atome C(43A), C(44A) und C(45A) nicht anisotrop verfeinert werden. Auch mit dem Befehl SADI konnten keine befriedigenden Werte erreicht werden, so daß die Beschreibung der *tert.*-Butylgruppe mit den hohen Temperaturfaktoren (0.189, 0.27 und 0.30), die eine schnelle Rotation um die C-C-Einfachbindung widerspiegelt, kristallographisch gerechtfertigt ist.

Das H-Atom an C(3) wurde gefunden und isotrop verfeinert. Die weiteren Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

Die hohe Restelektronendichte ist um das Rheniumzentrum lokalisiert, die durch eine empirische Absorptionskorrektur nicht weiter reduziert werden konnte.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0541$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1416$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 1.012$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.919 / -2.073 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

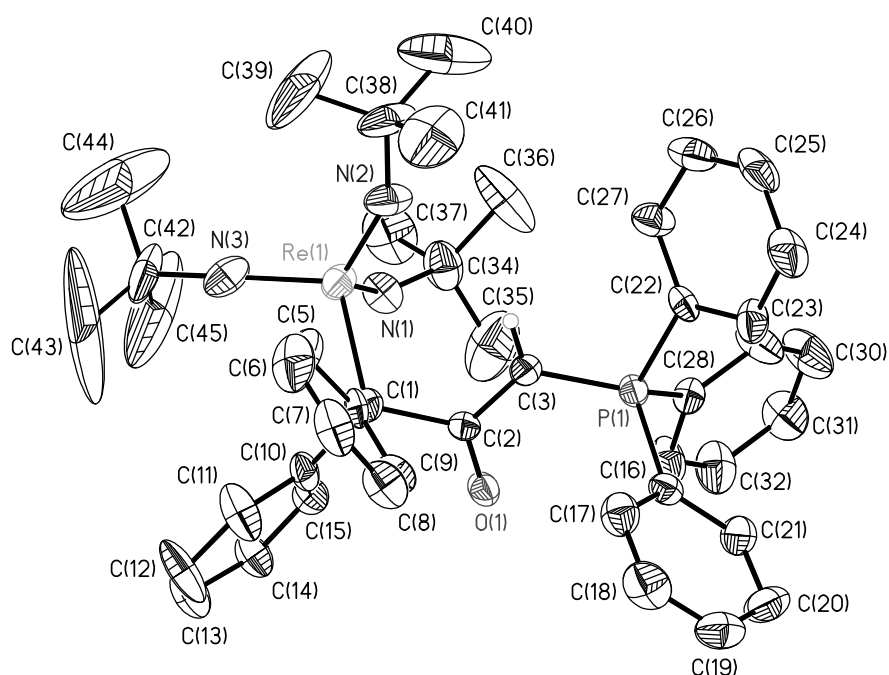


Abbildung 57: ORTEP-Darstellung von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{CPh}_2\text{C}(\text{O})\text{CH-PPh}_3\}]$ **25** im Kristall.

2.26 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{SC}(\text{S})\text{CH-PPh}_3\}]$ **26**^[8]

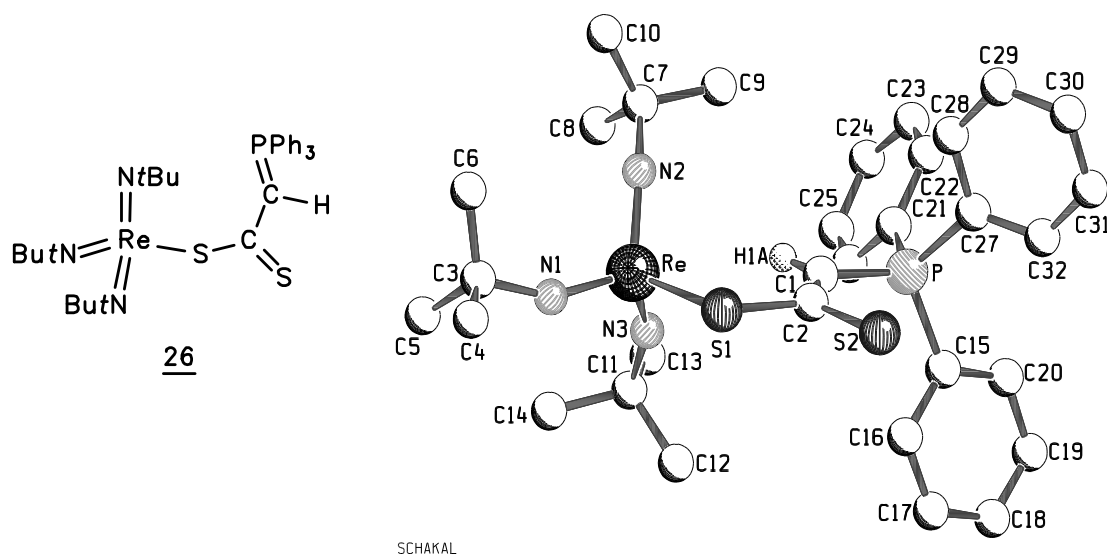


Abbildung 58: Struktur von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{SC}(\text{S})\text{CH-PPh}_3\}]$ **26** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{35.5}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{PReS}_2$ |
| Molekulargewicht: | 798.06 |
| Kristallhabitus und-farbe: | stäbchenförmig, orange-gelb |
| Kristallgröße: | $(0.30 \times 0.25 \times 0.18) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.407 \text{ Mg/m}^3$) bei 193(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr.: 11) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle mit den Zellkonstanten $a = 10.758(1) \text{ \AA}$, $b = 18.826(1) \text{ \AA}$, $c = 18.608(2) \text{ \AA}$, dem monoklinen Winkel $\beta = 90.380(10)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) und dem Zellvolumen $V = 3768.6(6) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 25 Reflexen ($17.5^\circ < \theta < 20.7^\circ$) bestimmt.

Die Messung von insgesamt 6990 Reflexen erfolgte im Bereich von $2.16^\circ < \theta < 25.00^\circ$. Durch Mittelung symmetrieunabhängiger Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0211$] reduziert sich deren Anzahl auf 6614. 5077 Reflexe erfüllten das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und konnten beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.53 + 0.42 \text{ tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 3.404 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mittels ψ -scans durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Mit Hilfe von 402 Parametern (SHELXL-97) wurde die Struktur verfeinert. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $6614/402 = 16.45$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die zugehörigen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Das ylidische Proton an C(1) wurde gefunden und isotrop verfeinert. In der Elementarzelle befindet sich ein Lösungsmittelmolekül Toluol. Ihm wurden 2 Vorzugslagen gegeben, wobei die Ring-C-Atome mit 100% Besetzung definiert wurden, die Methylgruppe des Toluols mit jeweils 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit definiert wurde.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0334$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0714$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 1.027$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.511 / -0.822 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

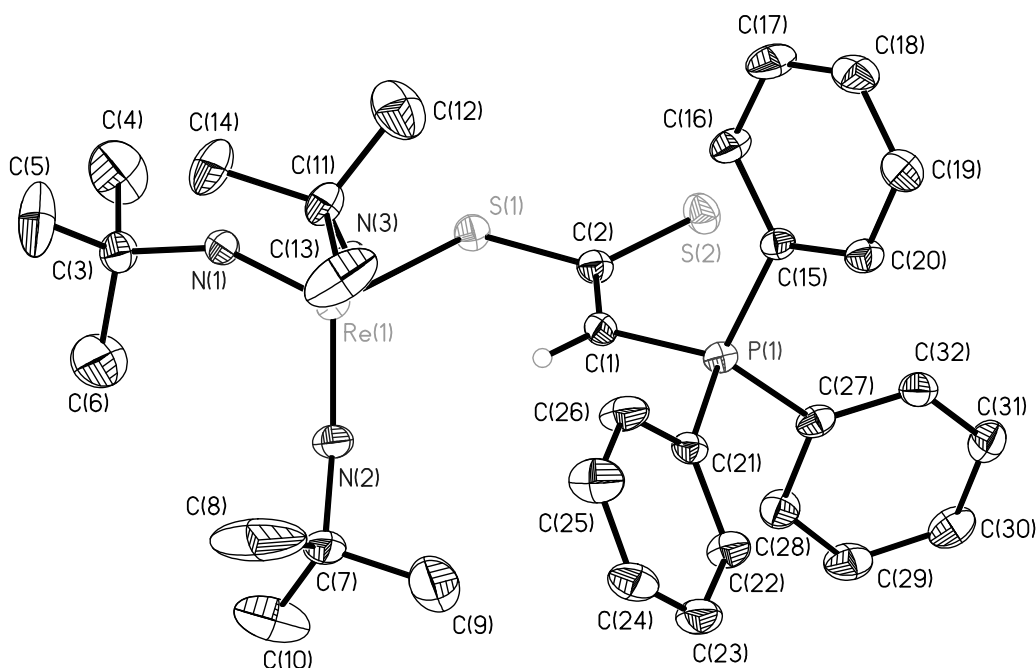


Abbildung 59: ORTEP-Darstellung von $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\{\text{SC}(\text{S})\text{CH-PPh}_3\}]$ **26** im Kristall.

2.27 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{CH-S(O)}(\text{CH}_3)_2\}]$ 27^[9]

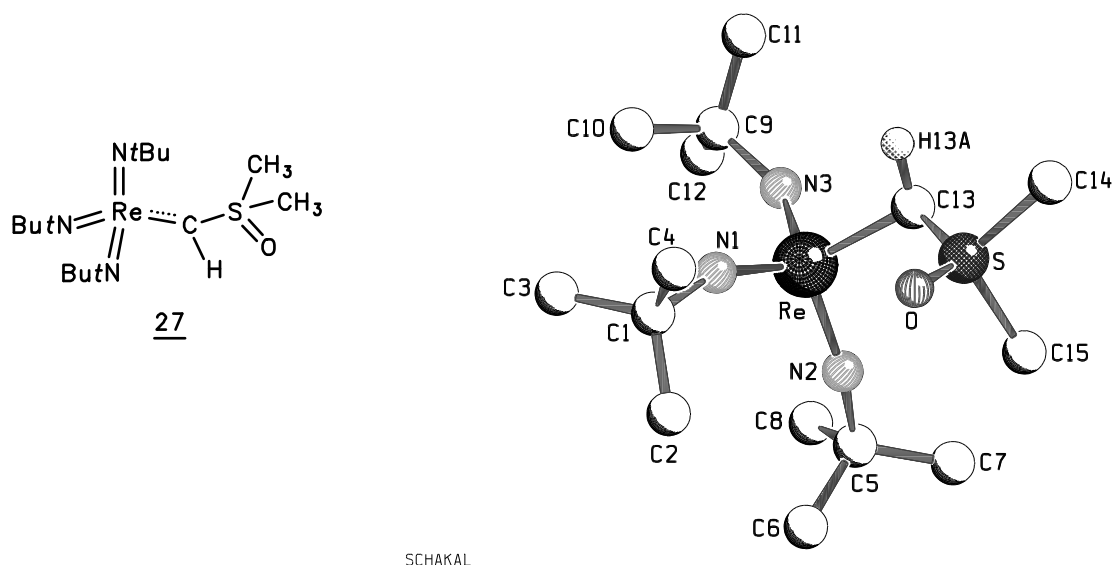


Abbildung 60: Struktur von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{CH-S(O)}(\text{CH}_3)_2\}]$ 27 im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{OReS}$ |
| Molekulargewicht: | 490.71 |
| Kristallhabitus und-farbe: | plättchenförmig, gelb |
| Kristallgröße: | (0.30 x 0.20 x 0.15) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.505 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle mit den Zellkonstanten $a = 9.434(4) \text{ \AA}$, $b = 14.431(4) \text{ \AA}$, $c = 16.574(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 75.25(2)^\circ$, $\beta = 88.62(3)^\circ$, $\gamma = 83.07(3)^\circ$ wurden mit Hilfe von 73 Reflexen ($10.12^\circ < \Theta < 18.69^\circ$) verfeinert. Das Zellvolumen beträgt $3180.0(11) \text{ \AA}^3$.

Es wurden im Bereich von $[2.17^\circ < \theta < 24.99^\circ]$ 8358 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0320$] reduzierte sich deren Anzahl auf 6863 symmetrieunabhängige Reflexe. Es wurden 5268 Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ beobachtet. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 5.710 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine Absorptionskorrektur nach der DIFABS-Methode durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 409 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus resultiert ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $6863 / 409 = 16.78$.

Es befinden sich 2 symmetrieunabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die zugehörigen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Die allylischen H-Atome an C(13) [Rhenium(1)-Molekül] und C(32) [Rhenium(2)-Molekül] wurden gefunden und isotrop verfeinert.

In der Elementarzelle befindet sich kein Lösungsmittelmolekül.

Am Ende der Strukturlösung und -verfeinerung resultierten die Werte $R = 0.0374$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$) und $wR2 = 0.0949$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) sowie ein GooF-Wert von 0.791. Die Restelektronendichte beträgt $+0.633 / -0.812 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

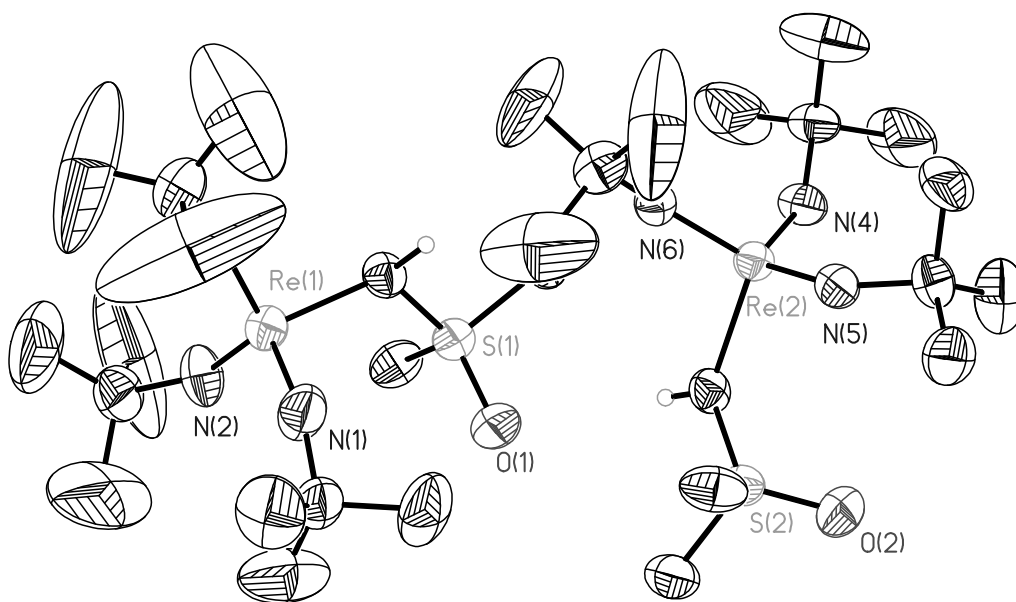


Abbildung 61: ORTEP-Darstellung $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\{\text{CH-S(O)(CH}_3)_2\}]$ **27** im Kristall.

2.28 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CH-PPh}_3)_3]$ 28^[8]

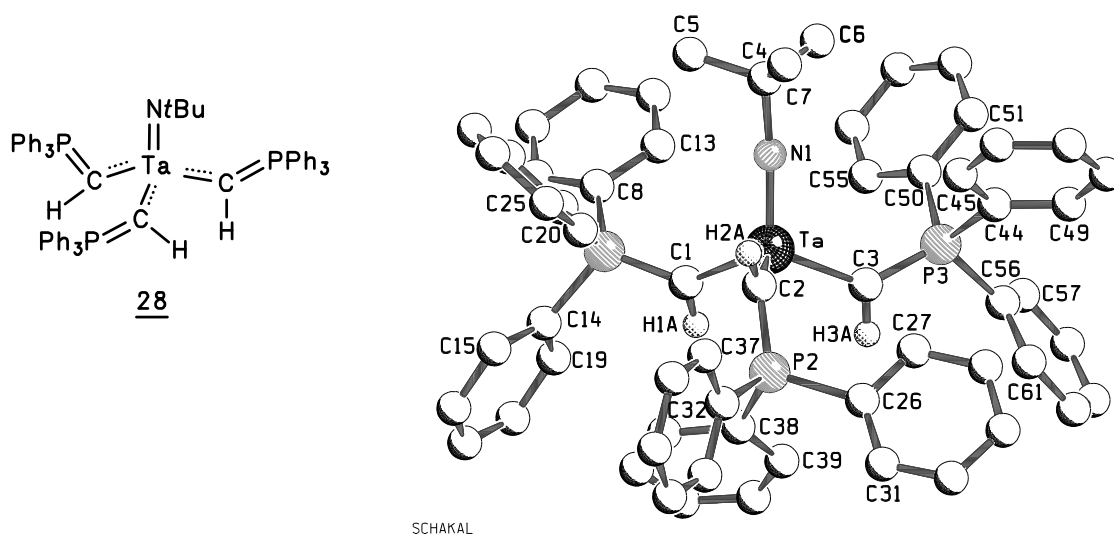


Abbildung 62: Struktur von $[\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CH-PPh}_3)_3]$ 28 im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{78.5}\text{H}_{77}\text{NP}_3\text{Ta}$ |
| Molekulargewicht: | 1308.27 |
| Kristallhabitus und-farbe: | plättchenförmig, orange-gelb |
| Kristallgröße: | $(0.50 \times 0.40 \times 0.10) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.310 \text{ Mg/m}^3$) bei 213(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle mit den Zellkonstanten $a = 16.542(2) \text{ \AA}$, $b = 18.888(3) \text{ \AA}$, $c = 22.883(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.224(19)^\circ$, $\beta = 77.612(13)^\circ$, $\gamma = 89.858(11)^\circ$ wurde mit Hilfe von 25 Reflexen ($16.36^\circ < \theta < 18.27^\circ$) verfeinert. Das Zellvolumen beträgt $6635(3) \text{ \AA}^3$.

Es wurden im Bereich von $2.27^\circ < \theta < 18.79^\circ$ 9560 Reflexe gemessen. Die Messung bis $\theta = 25^\circ$ wurde durch einen Geräteausfall verhindert. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0143$] reduzierte sich deren Anzahl auf 8172 symmetrieunabhängige Reflexe. Es wurden 5268 Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ beobachtet. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.64 + 0.75 \text{ tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der

Verbindung beträgt $\mu = 1.773 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mittels ψ -scans durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Zur Verfeinerung wurden 1518 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus resultiert ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $9167 / 1518 = 6.04$.

Es befinden sich 2 symmetrieunabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die zugehörigen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Die allylische Protonen an C(1), C(2) und C(3) [Tantal(1)-Molekül] und an C(62), C(63) und C(64) [Tantal(2)-Molekül] wurden gefunden und isotrop verfeinert. In der Elementarzelle befinden sich 5 Lösungsmittelmoleküle Toluol. Davon ließen sich die Kohlenstoffatome zweier Toluol-Moleküle, {C(130)-C(136)} und {C(140)-C(146)}, problemlos anisotrop verfeinern. Den 3 anderen Toluol-Molekülen wurde mit dem Befehl SAME die Geometrie des Toluols {C(140)-C(146)} zugrunde gelegt und ebenfalls anisotrop verfeinert. Es konnten die Lagen der Wasserstoffatome berechnet werden, die isotrop in die FMLS-Verfeinerung eingingen.

Am Ende der Strukturlösung und -verfeinerung resultierten die Werte $R = 0.0312$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$) und $wR2 = 0.0875$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) sowie ein GooF-Wert von 1.038. Die Restelektronendichte beträgt $+0.747 / -0.414 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

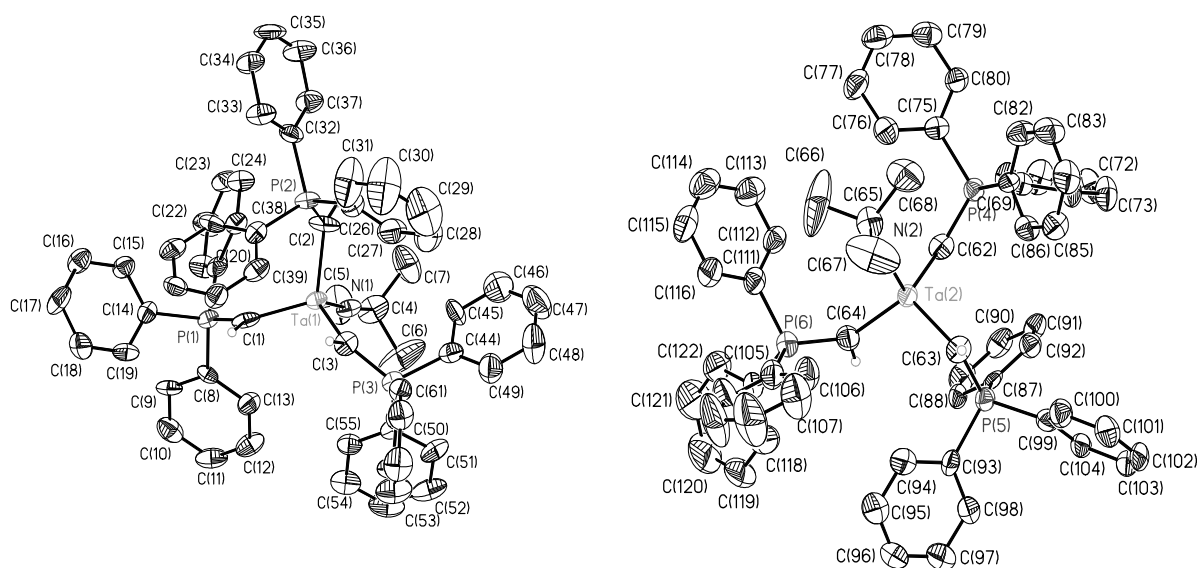
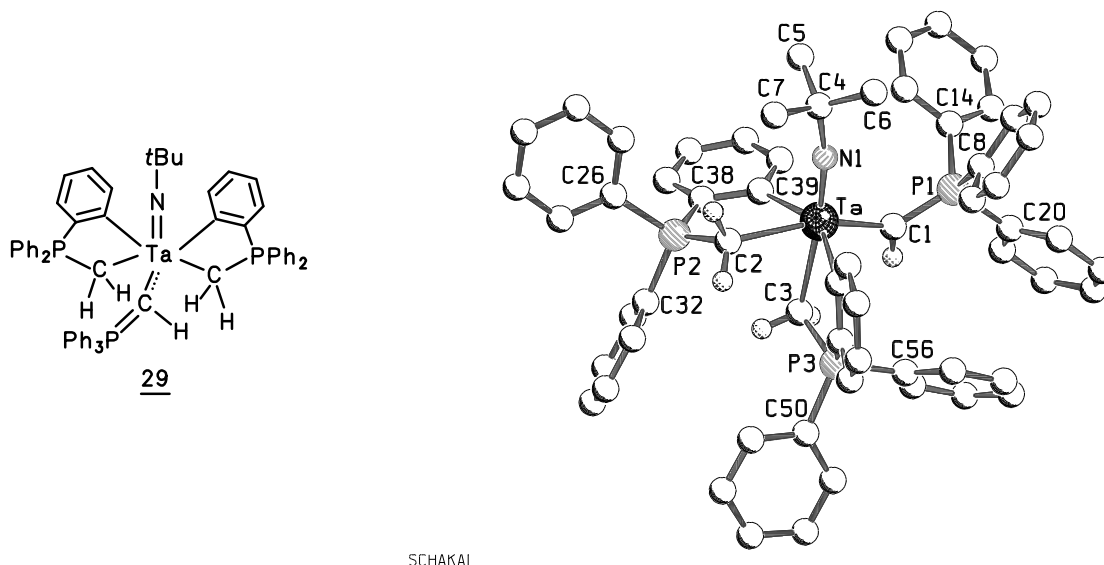


Abbildung 63: ORTEP-Darstellung von $[\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CH-PPh}_3)_3]$ **28** im Kristall.

2.29 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON

$[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\{(\text{CH}-\text{PPh}_3)(\eta^2(\text{C},\text{C}):\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2\text{-CH}_2)_2\}]$ **29**^[8]



SCHAKAL

Abbildung 64: Molekülstruktur von $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\{(\text{CH}-\text{PPh}_3)(\eta^2(\text{C},\text{C}):\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2\text{-CH}_2)_2\}]$ **29** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{78.5}\text{H}_{57}\text{NP}_3\text{Ta}$ |
| Molekulargewicht: | 1288.11 |
| Kristallhabitus und-farbe: | unregelmäßig, gelb |
| Kristallgröße: | (0.20 x 0.20 x 0.10) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Flächendetektor IPDS (Fa. Stoe) mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.318 \text{ Mg/m}^3$) bei 193(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle wurde mit Hilfe von 5000 Reflexen des gesamten Meßbereichs zu den Zellkonstanten $a = 12.787(2) \text{ \AA}$, $b = 14.673(2) \text{ \AA}$, $c = 18.570(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 95.862(12)^\circ$, $\beta = 103.661(13)^\circ$, $\gamma = 103.489(13)^\circ$ und $V = 3246.4(6) \text{ \AA}^3$ verfeinert. Die Messung von insgesamt 32023 Reflexen erfolgte im Bereich von $2.12^\circ < \theta < 26.01^\circ$. Davon waren 11763 Reflexe symmetrieunabhängig [$R_{\text{int.}} = 0.0930$]. 7350 Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ konnten beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ϕ -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 3.987 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur mittels FACEIT durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Mit Hilfe von 705 Parametern (SHELXL-97) wurde die Struktur verfeinert. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $11763 / 705 = 16.67$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die zugehörigen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

In der Elementarzelle befinden sich 3 Lösungsmittelmoleküle Toluol. Die Toluolmoleküle nehmen 2 Vorzugslagen an. Hierbei werden den Ring-C-Atomen eine 100% Besetzung, den C-Atomen der Methylgruppe ein Besetzungsfaktor von 0.500 (50%) zugeordnet.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0590$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1487$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 0.875$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.383 / -2.383 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

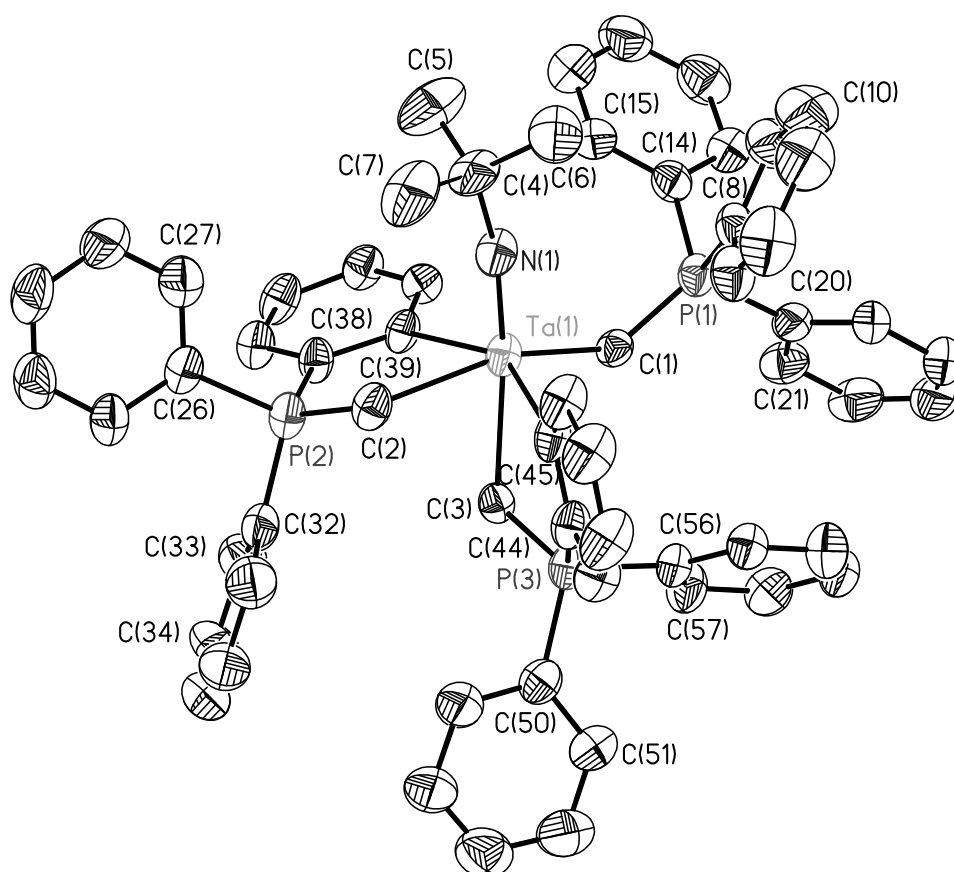


Abbildung 65: ORTEP-Darstellung von $[\text{Ta}(\text{n-Bu})\{(\text{CH-PPh}_3)(\eta^2(\text{C,C}):\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2\text{-CH}_2)_2\}]$ **29** im Kristall.

2.30 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\text{CpTiCl}_2(\text{CH-PPh}_3)]$ **30**^[8]

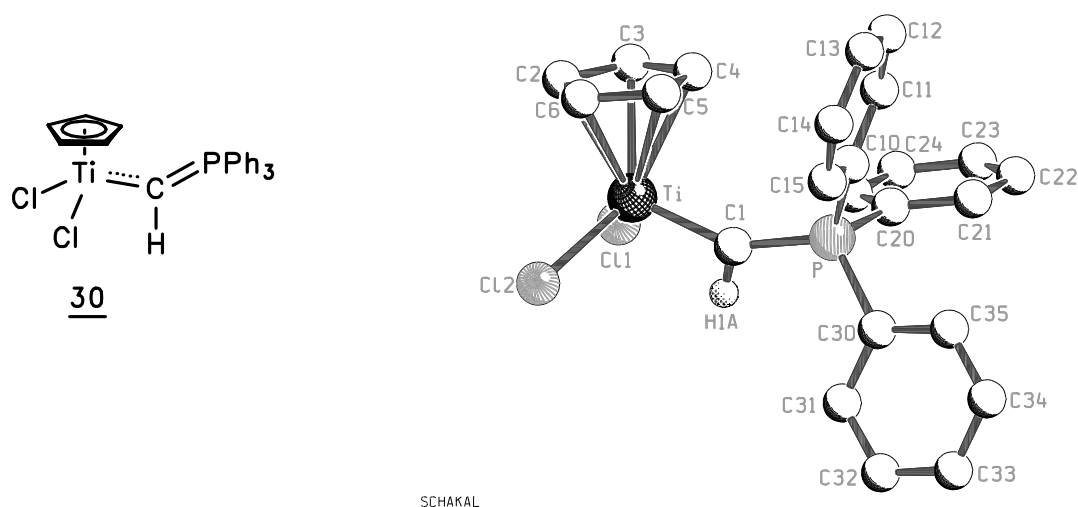


Abbildung 66: Struktur von $[\text{CpTiCl}_2(\text{CH-PPh}_3)]$ **30** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{PTi} * \text{C}_7\text{H}_8$ |
| Molekulargewicht: | 501.21 |
| Kristallhabitus und-farbe: | dreieckig, orange |
| Kristallgröße: | (0.40 x 0.30 x 0.10) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.345 \text{ Mg/m}^3$) bei 213(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr.: 14) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle mit den Zellkonstanten $a = 9.868(1) \text{ \AA}$, $b = 18.183(2) \text{ \AA}$, $c = 14.558(2) \text{ \AA}$, mit dem monoklinen Winkel $\beta = 108.607(8)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) wurde mit Hilfe von 25 Reflexen ($14.5^\circ < \theta < 18.0^\circ$) verfeinert. Das Zellvolumen beträgt $2475.8(4) \text{ \AA}^3$. Es wurden im Bereich von $2.68^\circ < \theta < 25.90^\circ$ 5587 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0436$] reduzierte sich deren Anzahl auf 3892. Es wurden 2295 Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ beobachtet. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel $[0.64 + 0.68 \text{ tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.639 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mittels ψ -scans durchgeführt. Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97), zur Verfeinerung wurden 382

Parameter (SHELXL-97) herangezogen, was zu einem Reflex/Parameter-Verhältnis von $3892/382 = 10.19$ führte.

Sämtliche Schweratome der Titankomplexverbindung konnten anisotrop verfeinert werden. Die zugehörigen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Das ylidische Proton wurde auf der berechneten Lage frei isotrop verfeinert.

In der Elementarzelle befindet sich ein halbes Lösungsmittelmolekül Toluol C(40), C(41), C(42) und C(43), das durch Anwendung der Punktsymmetrie-Operation mit C(40A), C(41A), C(42A) und C(43A) vervollständigt wird. Hierbei wird den Ringkohlenstoffatomen eine 100%-ige Besetzung der Lagen zugeordnet, der Methylgruppe jeweils ein Besetzungsfaktor von 0.500 (50%-ige Besetzung) zugeordnet. Das Toluol ist stark fehlgeordnet. Weder die Beschreibung als starre Gruppe mit Afix 6 für die Phenyl-Kohlenstoffatome, noch die Anwendung des Befehls SADI konnten eine idealisierte Geometrie des Toluols festlegen. Die Kohlenstoff-Atome wurden deshalb nur isotrop behandelt und keine H-Atome angerechnet.

Am Ende der Strukturlösung und -verfeinerung resultierten die Werte $R = 0.0561$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$) und $wR2 = 0.1343$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) sowie ein GooF-Wert von 1.038. Die Restelektronendichte beträgt $+0.298 / -0.272 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

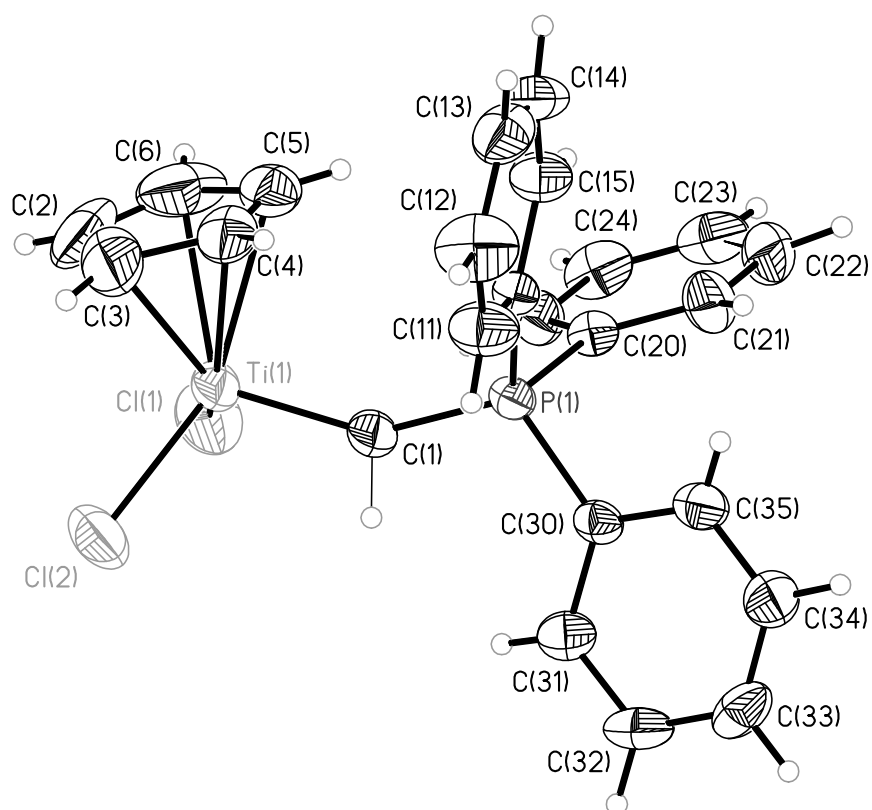


Abbildung 67: Molekülstruktur von $[\text{CpTiCl}_2(\text{CH-PPh}_3)]$ **30** im Kristall.

3 LITERATUR

- [1] (a) H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635-646;
(b) G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44-57;
(c) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1318-1330;
(d) A.W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York **1979**;
(e) H.J. Bestmann, R. Zimmermann, *Phosphor-Ylide, Houben-Weyl: Methoden in der Organischen Chemie*, Bd. E1, (Hrsg.: M. Regitz), Thieme Verlag, Stuttgart **1982**, S.616-782.
- [2] Römpp Chemie Lexikon (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), 9. Aufl., Bd. 6, **1992**, S. 5091-5092.
- [3] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 980-1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 907-927.
- [4] E.J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1353-1364.
- [5] B.M. Trost, L.M. Melvin Jr., *Sulfur Ylides, Emerging Synthetic Intermediates*, Academic Press, New York **1975**.
- [6] F. Block, *Reactions of Organosulfur Compounds*, Academic Press, New York **1978**.
- [7] M. Schopf, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1997**.
- [8] K. Korth, *Dissertation*, Universität Marburg, **1999**.
- [9] J. Stephan, *Dissertation*, Universität Marburg, **1999**.

KAPITEL III:

BISGUANIDIN-LIGAND-SUBSTITUIERTE KOMPLEXE DES MANGANS, MOLYBDÄNS, ZINKS, COBALTS, EISENS UND KUPFERS

1 EINLEITUNG

Guanidine, die Iminoderivate des Harnstoffs, bilden eine der zahlenmäßig größten Gruppen unter den Kohlensäure-Abkömmlingen.^[1] Die Breite der Stoffklasse ergibt sich aus der Variationsmöglichkeit der Substituenten an den Stickstoffatomen. Folgende Abbildung zeigt das charakteristische Strukturelement:

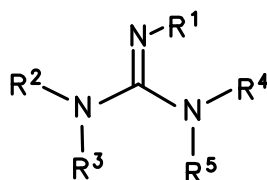


Abbildung 68: Charakteristisches Strukturelement der Guanidine.

Guanidine zeichnen sich durch eine extrem hohe Basizität aus, die auf der Bildung eines mehrfach mesomeriestabilisierten Kations beruht.^[2,3,4]

Die Stoffklasse der Guanidine ist in der Natur vielfältig vorhanden, beispielsweise in Verbindungen der Aminosäure Arginin. Aufgrund ihrer hohen Basizität liegen sie nahezu ausschließlich in protonierter Form vor.^[5] Sie sind in der Lage, die Löslichkeit eines Naturstoffes zu erhöhen,^[6] Salzbrücken mit anionischen Gruppen zu bilden^[7] oder Proteinkonformationen zu stabilisieren.^[8]

In der organischen Synthese dominiert dagegen der auf grundlegende Arbeiten von D.H. Barton^[9,10] zurückgehende Einsatz entsprechend substituierter Guanidine als starke, sterisch anspruchsvolle und nicht nucleophile Neutralbasen.^[3,11]

Diese Eigenschaften machen sie auch für die Koordinationschemie interessant, die erstaunlicherweise wenig untersucht ist. Guanidine als Neutralliganden weisen gute Donorqualitäten der sp^2 -Stickstoffatome auf, die nicht nur σ -Bindungen, sondern auch andere Metall-Ligand-Wechselwirkungen (π -Donor-, π^* -Akzeptorqualitäten) und eventuelle Redoxaktivität erwarten lassen.^[12] Durch die Variation der Substituenten an den Aminogruppen sollte eine sehr gute Feinabstimmung der Ligandcharakteristika hinsichtlich Löslichkeit, sterischem Anspruch und Donorqualität möglich sein.

Nur noch die Iminophosphorsäuretriamide, deren konjugierte Säuren ebenfalls als Aminophosphoniumionen resonanzstabilisiert sind, übertreffen die Guanidine in ihrer Basizität.^[13]

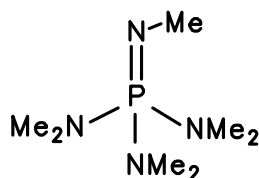
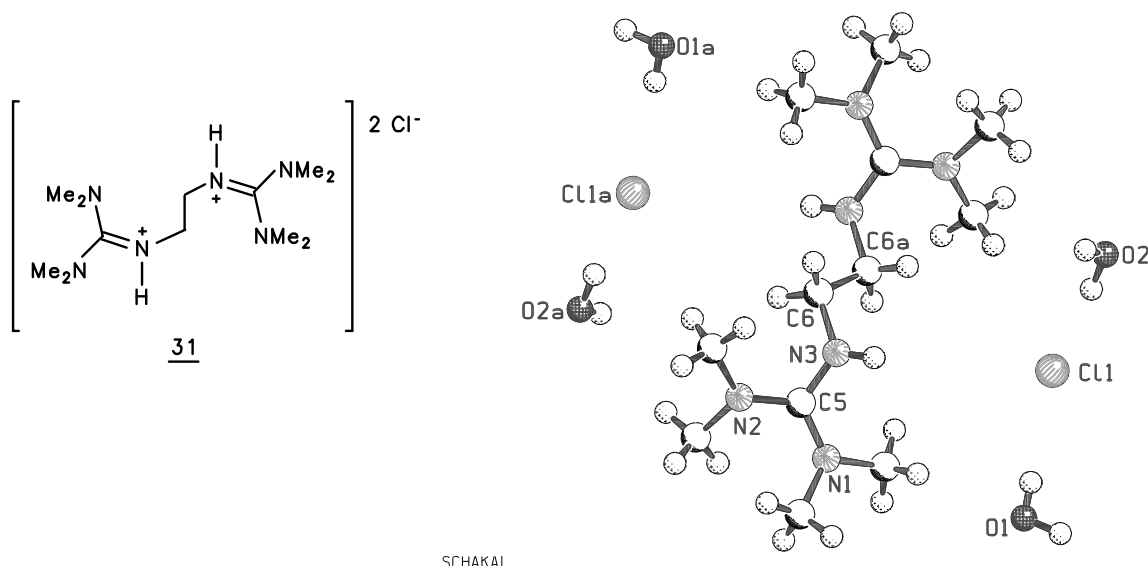


Abbildung 69: Charakteristisches Strukturelement der Iminophosphorsäuretriamiden.

In der Dissertation von H. WITTMANN^[14] wurden neuartige Oligoguanidine und Oligoiminophosphorsäuretriamide dargestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften als mehrzählige Liganden mit superbasischen, neutralen Donorfunktionen untersucht. Neben der Charakterisierung der Liganden sollten neue Übergangsmetall-Verbindungen des Mangans, Molybdäns, Eisens, Zinks, Cobalts und Kupfers^[17] dargestellt werden, um die Komplexierungseigenschaften der Liganden zu einzuordnen. Anhand der Bindungslängen und -winkel anhand der Kristallstrukturanalyse wurden die Substituenteneinflüsse diskutiert. Im Hinblick auf mögliche Verwendungen als Oxidationskatalysatoren oder biomimetische Modellverbindungen wurde der Schwerpunkt vor allem auf Mangan- und Eisenkomplexe gelegt.

2 DISKUSSION DER KRISTALLSTRUKTURLÖSUNGEN

2.31 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NHCH}_2]_2^{2+} 2\text{Cl}^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **31**^[14]



SCHAKAL

Abbildung 70: Struktur von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NHCH}_2]_2^{2+} 2\text{Cl}^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **31** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel: | $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ |
| Molekulargewicht: | $329.32 \cdot 72.06$ |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, farblos |
| Kristallgröße: | $(0.50 \times 0.30 \times 0.20) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Cu-Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.214 \text{ Mg/m}^3$) bei 213(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2). Es befindet sich in der asymmetrischen Einheit nur eine Molekülhälfte. In der Elementarzelle ist ein Bisguanidiniumdichlorid vorhanden. Das kristallographische Inversionszentrum liegt in der geometrischen Mitte der Ethylenbrücke der Verbindung. Durch Symmetrieoperation wird die zweite Molekülhälfte des C_i -symmetrischen Kations, das zugehörige Chlorid-Anion und 2 Wasser-Moleküle erzeugt.

Die Einheitszelle mit den Zellkonstanten $a = 7.828(1) \text{ \AA}$, $b = 8.644(1) \text{ \AA}$, $c = 8.672(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 69.560(3)^\circ$, $\beta = 77.89(4)^\circ$, $\gamma = 84.120(4)^\circ$ und $V = 537.3(1) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 25

Reflexen ($40.0^\circ < \Theta < 46.5^\circ$) bestimmt. Es wurden im Bereich von $5.46^\circ < \theta < 64.92^\circ$ 1960 Reflexe gemessen, von denen 1826 Reflexe symmetrieunabhängig [$R_{\text{int}} = 0.0464$] waren. 1792 Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] konnten beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel von $[0.59 + 0.17 \tan\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.147 \text{ mm}^{-1}$. Es wurden eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -scans sowie eine Extinktionskorrektur ($\epsilon = 0.032(3)$) durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-96). Zur Verfeinerung wurden 142 Parameter (SHELXL-96) herangezogen. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $1826/142 = 12.86$. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0382$ (R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]), $wR2 = 0.1098$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 0.917$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.235 / -0.307 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. Die H-Atome der Wassermoleküle wurden gefunden und isotrop verfeinert. In der asymmetrischen Einheit befinden sich 4 Lösungsmittelmoleküle Wasser. Die Sauerstoffatome der H_2O -Moleküle bilden zu den Wasserstoffatomen an N(3) und N(3A) Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Chlorid-Anionen gehen diese Wechselwirkungen zu den Wasserstoffatomen der Wassermoleküle [H(11), H(12) und H(21), H(22)] ein.

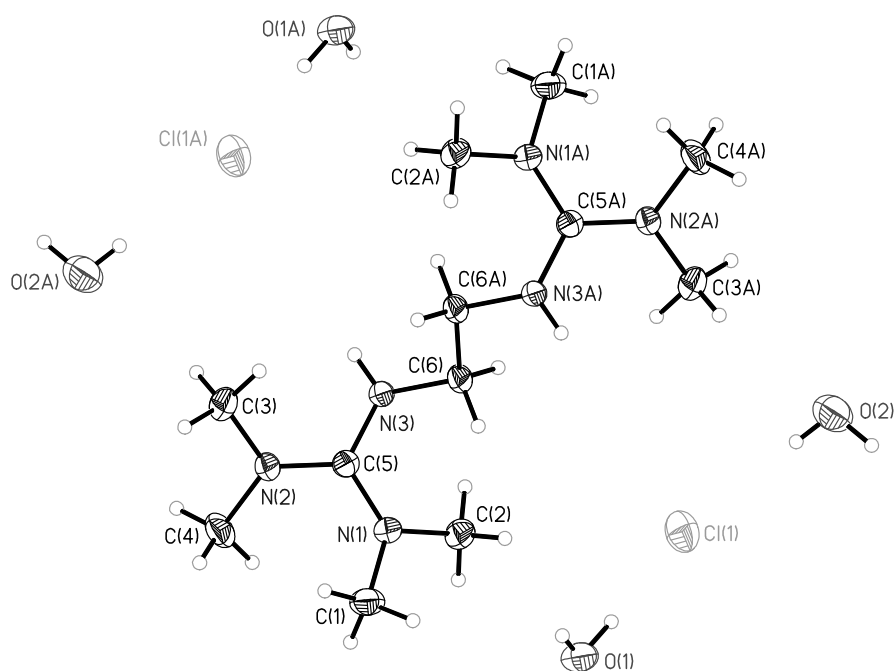


Abbildung 71: ORTEP-Darstellung von $[\{(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NHCH}_2\}_2]^{2+} 2\text{Cl}^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **31**.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [Å],[°] der Wasserstoff-Brückenbindungen in $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NHCH}_2]_2^{2+} 2\text{Cl}^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **31**.^[15]

| Ausgewählte Atombindungen | Bindungslängen [Å] | Bindungswinkel [°] |
|---------------------------|--------------------|--------------------|
| N(3)-H(3)···O(1) | 2.847(2) | 169.9(0) |
| O(1)-H(11)···Cl(1) | 3.1540(17) | 177.2(7) |
| O(1)-H(12)···Cl(1) | 3.1282(16) | 176.9(6) |
| O(2)-H(21)···Cl(1) | 3.2739(18) | 174.3(2) |
| O(2)-H(22)···Cl(1) | 3.2586(17) | 177.5(1) |

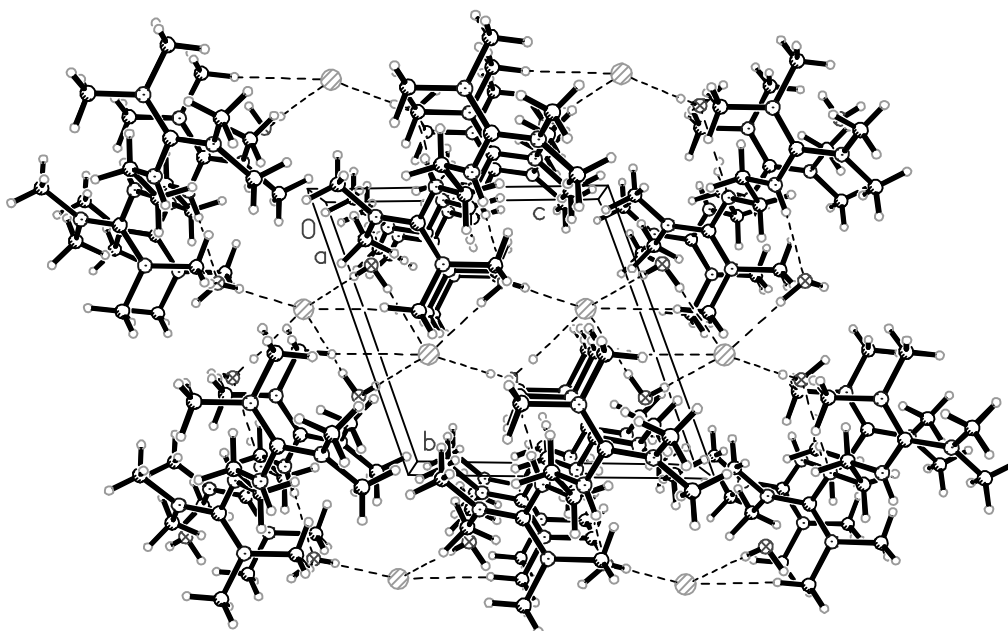


Abbildung 73: Packungsbild von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NHCH}_2]_2^{2+} 2\text{Cl}^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **31**.

2.32 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}(\text{CH}_2)_2]_3\text{N}^{3+} 3(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ **32**^[14]

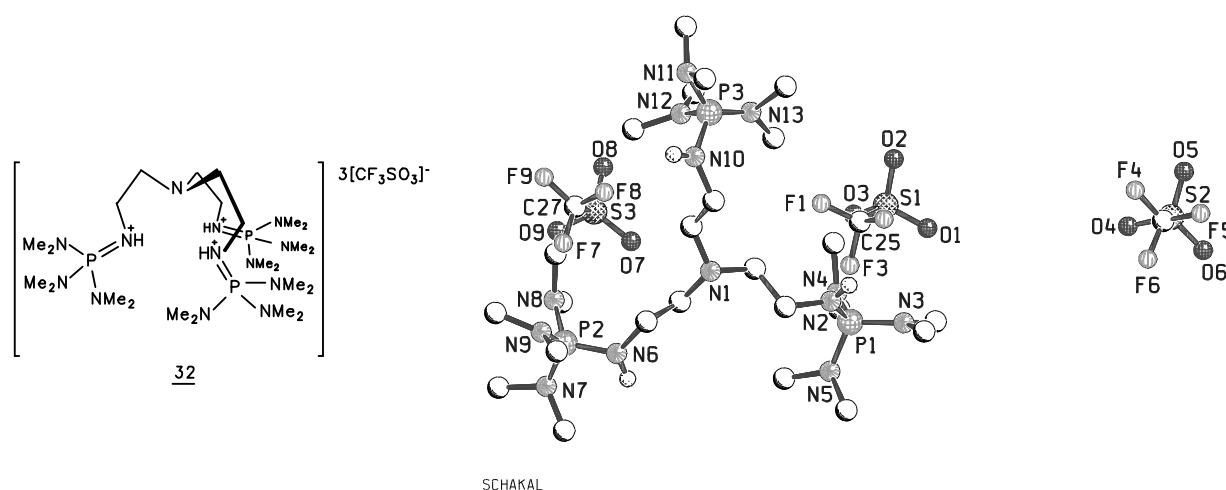


Abbildung 74: Struktur von $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}(\text{CH}_2)_2]_3\text{N}^{3+} 3(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ **32** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{27}\text{H}_{69}\text{F}_9\text{N}_{13}\text{O}_9\text{P}_3\text{S}_3$ |
| Molekulargewicht: | 1080.04 |
| Kristallhabitus und-farbe: | flaches Stäbchen, farblos |
| Kristallgröße: | (0.30 x 0.15 x 0.10) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Flächendetektor IPDS (Fa. Stoe) mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.378 \text{ Mg/m}^3$) bei 193(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr.: 11) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Einheitszelle $a = 26.070(2) \text{ \AA}$, $b = 8.443(1) \text{ \AA}$, $c = 26.143(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 115.248(8)^\circ$ und $V = 5204.9(6) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 5000 Reflexen ($1.45^\circ < \Theta < 24.2^\circ$) bestimmt. Die Messung von insgesamt 35546 Reflexen erfolgte im Bereich von $2.35^\circ - 24.13^\circ 2\theta$. Davon waren 8200 Reflexe symmetrieunabhängig [$R_{\text{int.}} = 0.1006$] und 3465 Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] konnten beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ϕ -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.322 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Integration wurde mit variablem (2θ -abhängigen) Reflexprofil durchgeführt, wobei der Reflexdurchmesser zwischen 13 und 19 Pixeln lag. Für die effektive Mosaikbreite (EMS) wurde ein Wert von 0.011 gewählt. Eine Reflexüberlappung wurde dabei nicht beobachtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Mit Hilfe von 595 Parametern (SHELXL-97) wurde die Struktur verfeinert. Daraus ergibt sich ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $8200/595 = 13.78$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. Es ist kein Solvensmolekül in der asymmetrischen Einheit vorhanden. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0875$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.2369$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 1.015$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.267 / -0.802 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die hohe Restelektronendichte ist auf eine starke Fehlordnung der Phosphanimin-Einheit $[\text{NP}=\{\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_3]$ an N(10) zurückzuführen. Das Definieren von Splitlagen und das Festhalten der Bindungsabstände mit SADI führten nicht zum Erfolg.

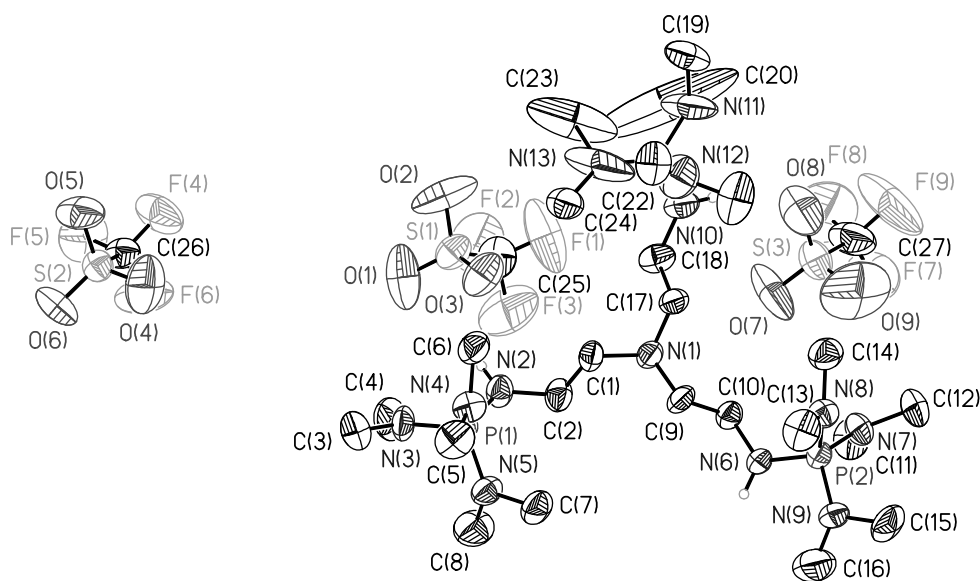


Abbildung 75: ORTEP-Darstellung von $[\{(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}(\text{CH}_2)_2\}_3\text{N}]^{3+} 3(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ **32** im Kristall.

Jedes der drei NH-Protonen bildet zu einem Sauerstoffatom von jeweils einem Triflat-Anion eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Weitere eingezeichneten Wechselwirkungen liegen nicht im Bereich von Wasserstoff-Brückenbindungen und sind auf Packungseffekte zurückzuführen.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [Å], [°] der Wasserstoff-Brückenbindungen von $[\{(Me_2N)_3P=NH(CH_2)_2\}_3N]^{3+} 3(CF_3SO_3)^-$ **32**.^[14]

| Ausgewählte Atombindungen | Bindungslängen [Å] | Bindungswinkel [°] |
|---------------------------|--------------------|--------------------|
| N(2)-H(2B)···O(3) | 2.957(11) | 137.5(0) |
| N(6)-H(6B)···O(5) | 2.882(9) | 144.2(4) |
| N(10)-H(10A)···O(8) | 2.989(11) | 149.1(2) |
| C(5)-H(5B)···F(8) | 3.248(17) | 131.0(2) |

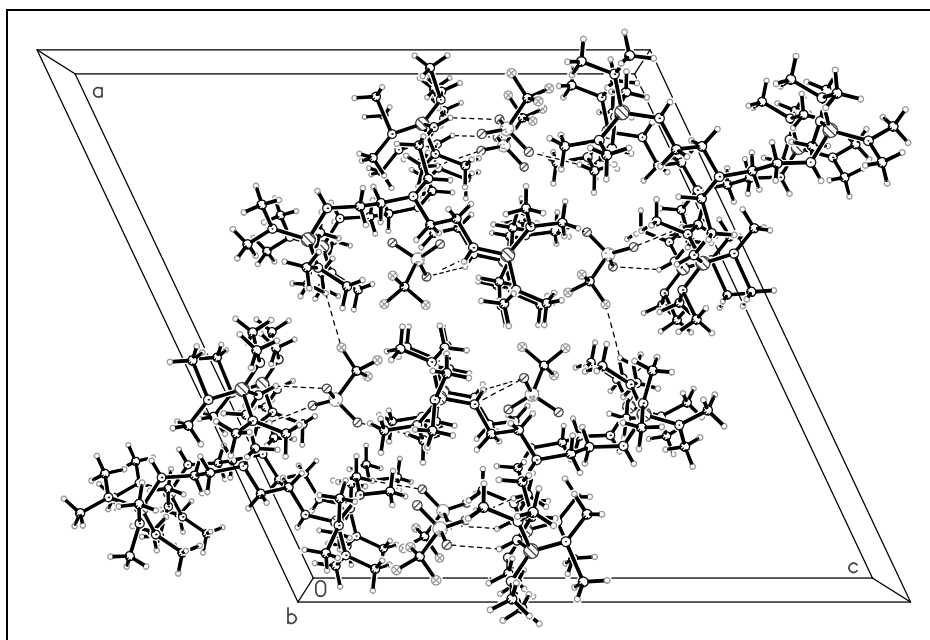


Abbildung 76: Packungsbild von $[\{(Me_2N)_3P=NH(CH_2)_2\}_3N]^{3+} 3(CF_3SO_3)^-$ **32**.

2.33 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_2\text{NMe}\}\text{MnCl}_2]$ **33**^[14]

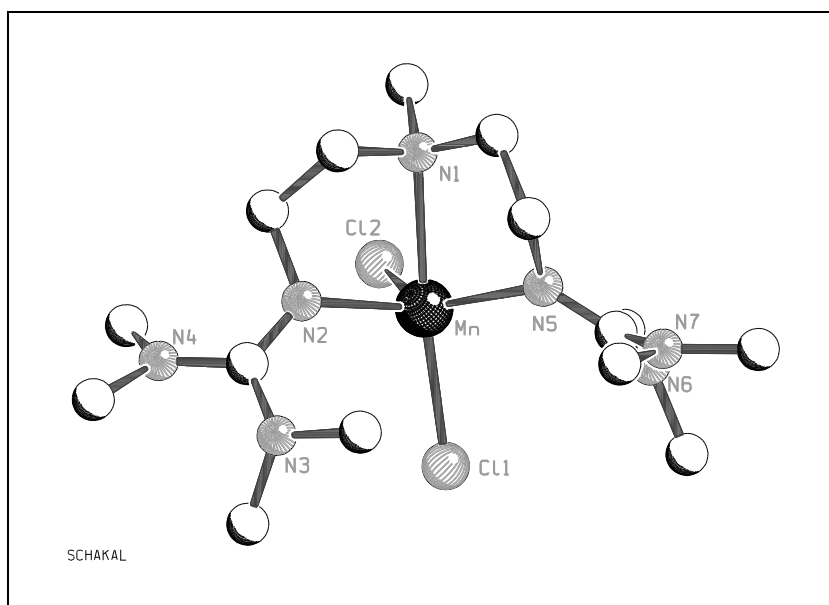
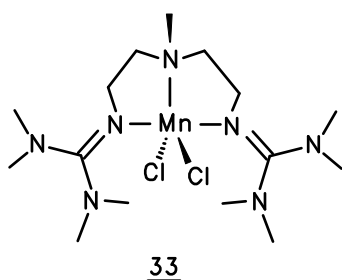


Abbildung 77: Struktur von **33** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{MnN}_7$ |
| Molekulargewicht: | 439.34 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, farblos |
| Kristallgröße: | (0.30 x 0.15 x 0.10) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.335 \text{ Mg/m}^3$) bei 233(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Einheitszelle $a = 9.126(1) \text{ \AA}$, $b = 10.524(1) \text{ \AA}$, $c = 12.528(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 68.570(7)^\circ$, $\beta = 83.747(7)^\circ$, $\gamma = 77.600(10)^\circ$ und $V = 1093.3(2) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 14 Reflexen ($5.1^\circ < \Theta < 8.3^\circ$) bestimmt. Es wurde diese Zelle zur Verfeinerung der Struktur verwendet, da mit Reflexen höherer Beugungswinkel keine verbesserte Einheitszelle bestimmt werden konnte. Es wurden im Bereich von $2.12^\circ - 25.03^\circ$ 3851 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0264$] reduzierte sich deren Anzahl auf 3598 symmetrieunabhängige Reflexe. Es wurden 2602 Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ beobachtet. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.861 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97), zur Verfeinerung wurden 366 Parameter (SHELXL-97) herangezogen, was zu einem Reflex/Parameter-Verhältnis von $3598/366 = 9.83$ führte. Am Ende der Strukturlösung und -verfeinerung resultierten die Werte $R = 0.0453$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$) und $wR2 = 0.1146$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) sowie ein GooF-Wert von 1.011. Die Restelektronendichte beträgt $+0.284 / -0.531 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome wurden gefunden und isotrop in die FMLS mit einbezogen. Es wurde kein Solvensmolekül in die Elementarzelle eingelagert.

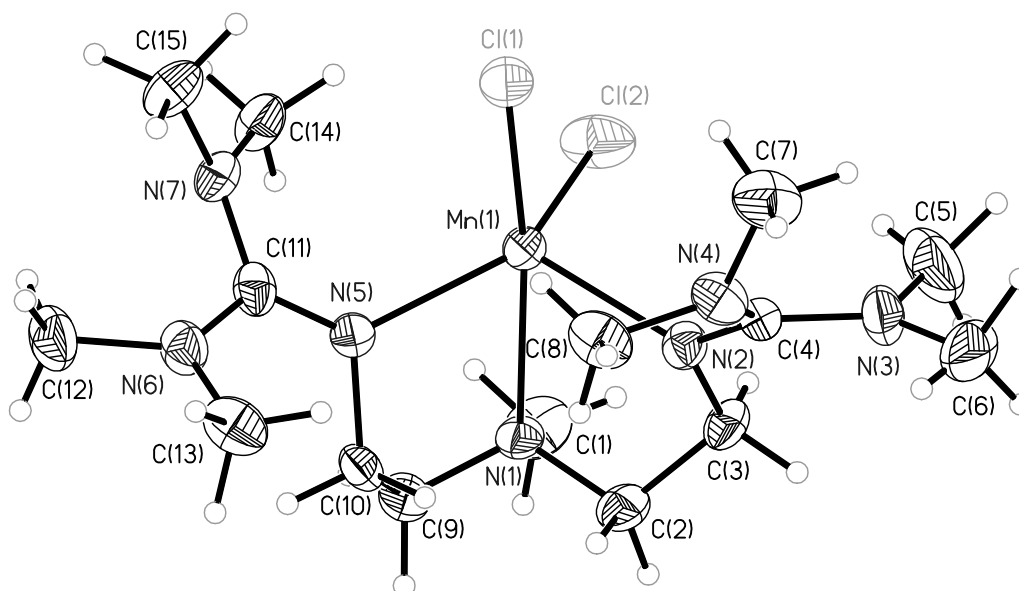


Abbildung 78: ORTEP-Darstellung von **33** im Kristall.

2.34 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_3\text{N}\}\text{MnCl}]\text{Cl}$ **34**^[14]

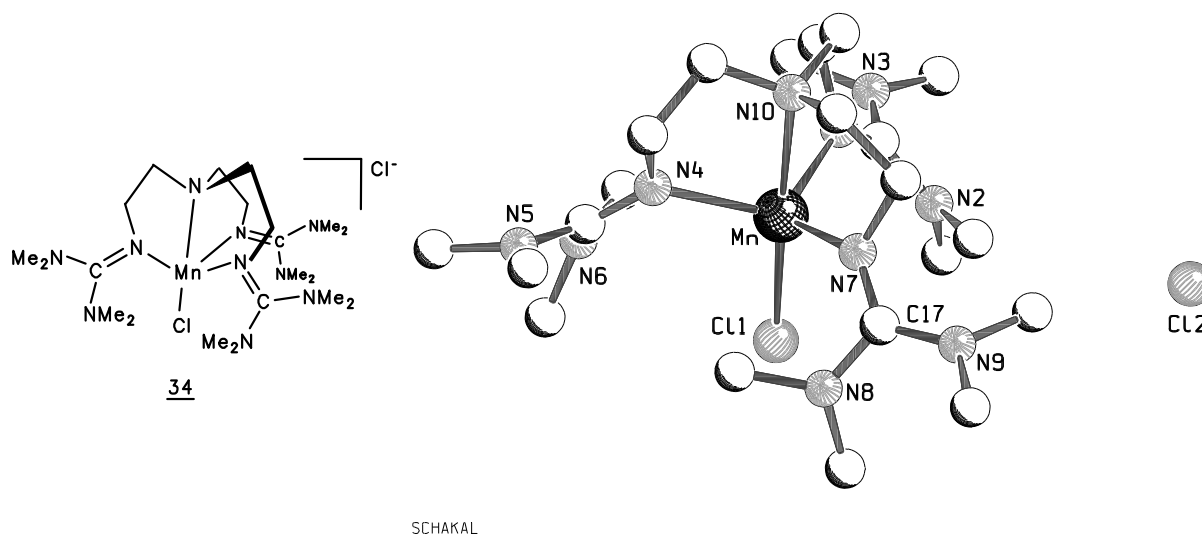


Abbildung 79: Struktur von $[\{((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_3\text{N}\}\text{MnCl}]\text{Cl}$ **34** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{21}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{MnN}_{10} * \text{NCCCH}_3$ |
| Molekulargewicht: | 566.54 * 41.05 |
| Kristallhabitus und-farbe: | unregelmäßig, farblos bis gelblich |
| Kristallgröße: | (0.40 x 0.30 x 0.20) mm ³ |

Der unter dem Polarisationsmikroskop ausgesuchte Einkristall wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.234 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Vor der Intensitätsmessung wurde die triklinische Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle gefunden. Aus 42 Reflexen im Bereich von $10.0^\circ < \Theta < 14.3^\circ$ wurde die Einheitszelle mit $a = 11.746(3) \text{ \AA}$, $b = 12.274(2) \text{ \AA}$, $c = 12.981(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 92.451(9)^\circ$, $\beta = 96.182(10)^\circ$, $\gamma = 117.907(10)^\circ$ und $V = 1635.1(5) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Es wurden im Bereich von $1.89^\circ - 27.71^\circ$ 5996 Reflexe gemessen. Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0461$] wurden 5720 beibehalten. Davon wurden 5230 Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ beobachtet. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.598 \text{ mm}^{-1}$. Somit konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome

wurden auf idealisierten Positionen (Reiter-Modell) bezüglich der zugehörigen C-Atome festgehalten. Es ist ein Solvensmolekül Acetonitril in der asymmetrischen Einheit vorhanden. Die Schweratome des Lösungsmittelmoleküls konnten ebenfalls anisotrop behandelt werden. Dabei wurden N(11) und C(22) je 2 Splitlagen mit einem Besetzungsfaktor von 0.50 zugeordnet. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet und in der FMLS verfeinert. Es werden keine Wasserstoff-Brückenbindungen des freien Chlorid-Anions zu Protonen des Guanidinmoleküls ausgebildet.

Zur Verfeinerung wurden 366 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus resultiert ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $5720/366 = 15.63$. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0327$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0916$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 1.033$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.364 / -0.316 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

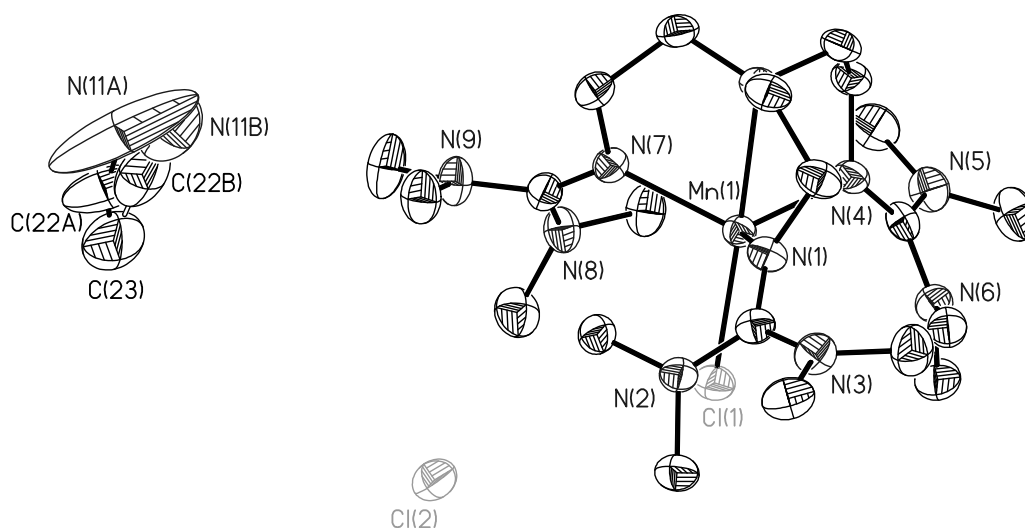


Abbildung 80: ORTEP-Darstellung von $[\{((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_3\text{N}\}\text{MnCl}]\text{Cl}$ **34**.

2.35 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[(C_6H_{10}-1,2-(N=C(NMe_2)_2))MnCl_2]$ **35**^[14]

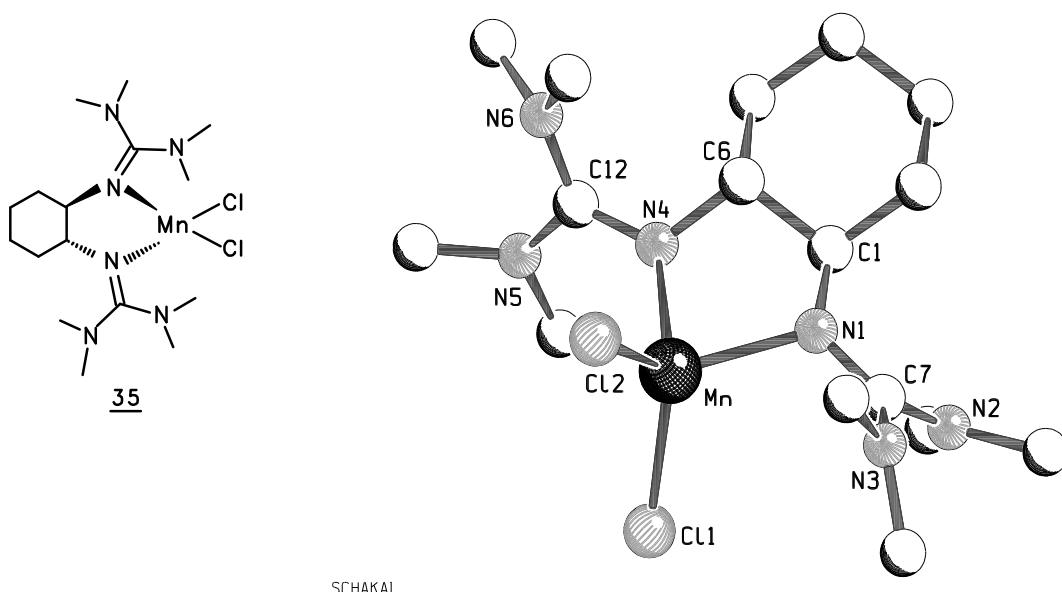


Abbildung 81: Struktur von $[(C_6H_{10}-1,2-(N=C(NMe_2)_2))MnCl_2]$ **35** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Summenformel: | $C_{16}H_{34}Cl_2MnN_6$ |
| Molekulargewicht: | 1140.0(13) |
| Kristallhabitus und-farbe: | unregelmäßig, farblos |
| Kristallgröße: | (0.70 x 0.20 x 0.20) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.288 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ (Nr.: 4) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.

Mit Hilfe von 25 intensitätsstarken Reflexen, die Θ -Bereich von 10.34° - 12.51° ausgewählt wurden, konnte eine Einheitszelle $a = 8.889(3) \text{ \AA}$, $b = 10.001(2) \text{ \AA}$, $c = 12.947(6) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 102.21(4)^\circ$ und $V = 1125.0(7) \text{ \AA}^3$ bestimmt werden. Die Messung von 2559 Reflexen erfolgte im Bereich von 2.34° - $25.12^\circ 2\theta$. Durch Mittelung wurde die Anzahl auf 2113 symmetrieunabhängige Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0584$] reduziert. 1974 Reflexe entsprechen der Intensitätsbedingung von $[I > 2\sigma(I)]$ und werden als beobachtet registriert. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.835 \text{ mm}^{-1}$. Somit wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97), zur Verfeinerung wurden 235 Parameter (SHELXL-97) sowie 1 Einschränkung herangezogen. Demzufolge wurde ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $2113/235 = 8.99$ erhalten.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. Es ist kein Solvensmolekül in der asymmetrischen Einheit vorhanden. Die vorliegende Verbindung liegt als Dichloro{(*R,R*)-1,2-di(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))cyclohexan}Mangan(II)-Enantiomer vor. Die korrekte Bestimmung der absoluten Struktur (*R*-Konfiguration) wird mit dem Flack-Parameter von $-0.05(3)$ widergegeben. Die Konfiguration des chiralen Cyclohexyldiguanidinliganden wird bei der Umsetzung mit MnCl_2 beibehalten.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0518$ (R -Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1325$ (R -Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 1.056$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.711 / -0.552 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

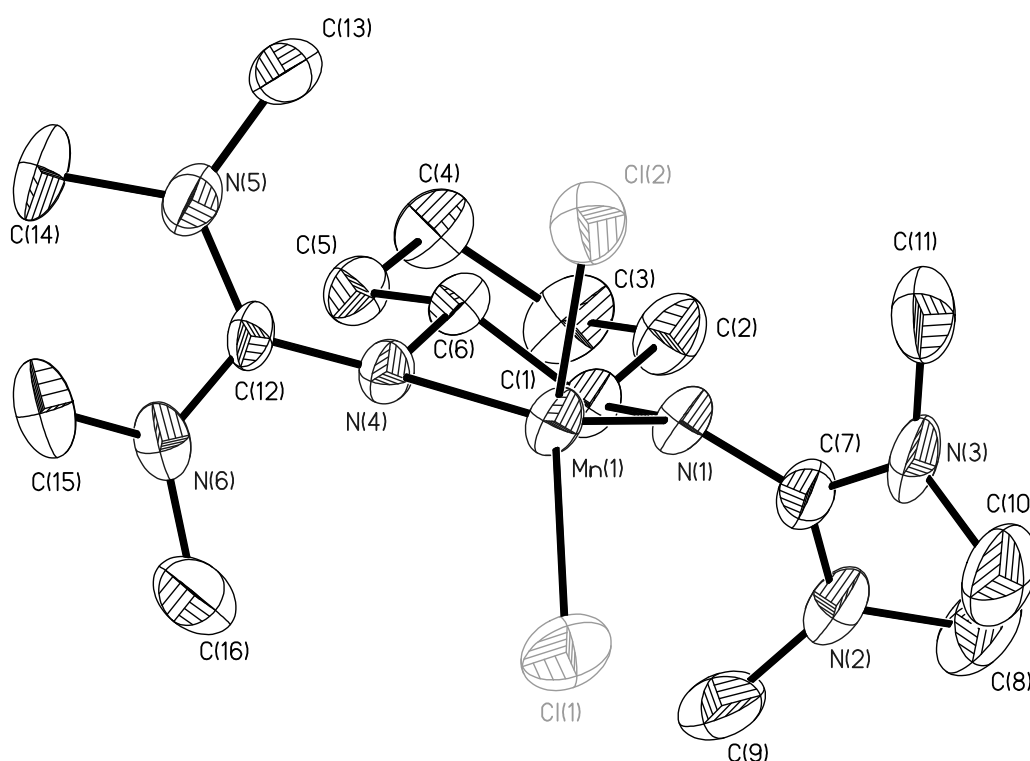
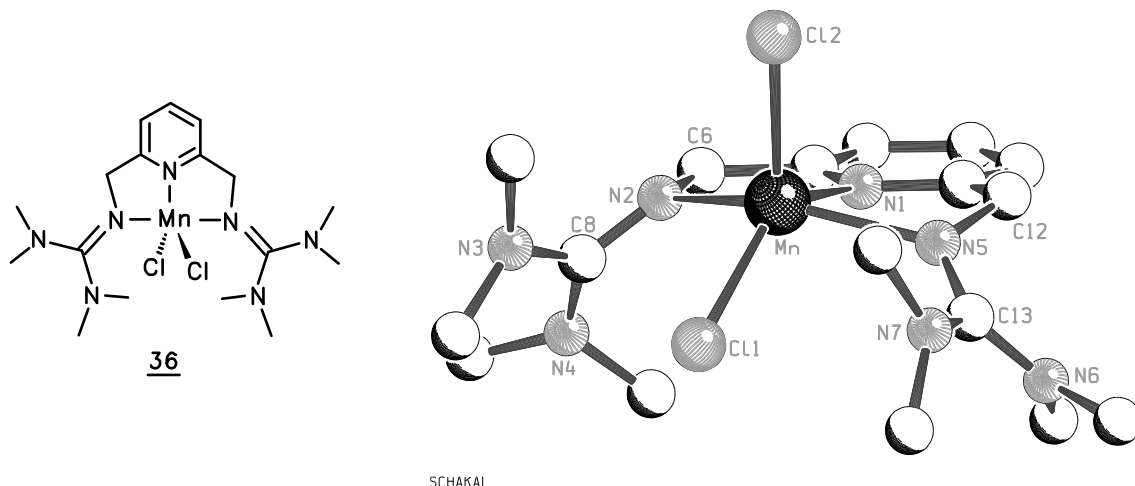


Abbildung 82: ORTEP-Darstellung von $[\{(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-1,2-(N=C(NMe}_2)_2)\})\text{MnCl}_2]$ **35** im Kristall.

2.36 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{\kappa^3\text{-}2,6\text{-(Me}_2\text{N)}_2\text{C=N(CH}_2\text{)}_2\text{)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{MnCl}_2]$
36^[14]



SCHAKAL

Abbildung 83: Struktur von $[\{\kappa^3\text{-}2,6\text{-(Me}_2\text{N)}_2\text{C=N(CH}_2\text{)}_2\text{)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{MnCl}_2]$ **36** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{MnN}_7$ |
| Molekulargewicht: | 459.33 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, farblos |
| Kristallgröße: | (0.50 x 0.40 x 0.30) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.328 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Vor der Intensitätsdatensammlung wurde die triklinische Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle gefunden. Anhand von 39 intensitätsstarken Reflexen im Beugungswinkelbereich von $4.9^\circ < \Theta < 12.5^\circ$ wurden die triklinischen Zellkonstanten zu $a = 8.451(3) \text{ \AA}$, $b = 10.087(5) \text{ \AA}$, $c = 14.239(9) \text{ \AA}$ und den triklinischen Winkeln zu $\alpha = 76.98(4)^\circ$, $\beta = 85.23(4)^\circ$, $\gamma = 76.40(2)^\circ$ verfeinert. Es wurde ein Zellvolumen von $V = 1148.9(9) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Es wurden im Bereich von $2.13^\circ - 25.00^\circ 2\theta$ 3916 Reflexe gemessen. Die Anzahl der Reflexe wurde nach der Mittelung auf 3644 symmetrieeunabhängige Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.2746$] reduziert. 3058 Reflexe erfüllten das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und wurden beobachtet. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.823 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97), bei der sämtliche Schweratome gefunden

wurden. Bei der anisotropen Verfeinerung konnten für alle Nichtwasserstoffatome Lagen mit sehr guten Temperaturfaktoren bestimmt werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. Es wurden zur Strukturverfeinerung 595 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Daraus resultierte ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $3644/253 = 14.40$.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.1181$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.3074$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{Goof} = 2.432$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.964 / -2.858 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Eine Absorptionskorrektur der Kristallstrukturdaten konnte weder zu einer Verbesserung der R- und $wR2$ -Werte noch zur Senkung der Restelektronendichte beitragen. Aus dem Datensatz ist kein systematischer Fehler zu erkennen, der beispielsweise einer Verzwilligung zugrunde liegen würde.

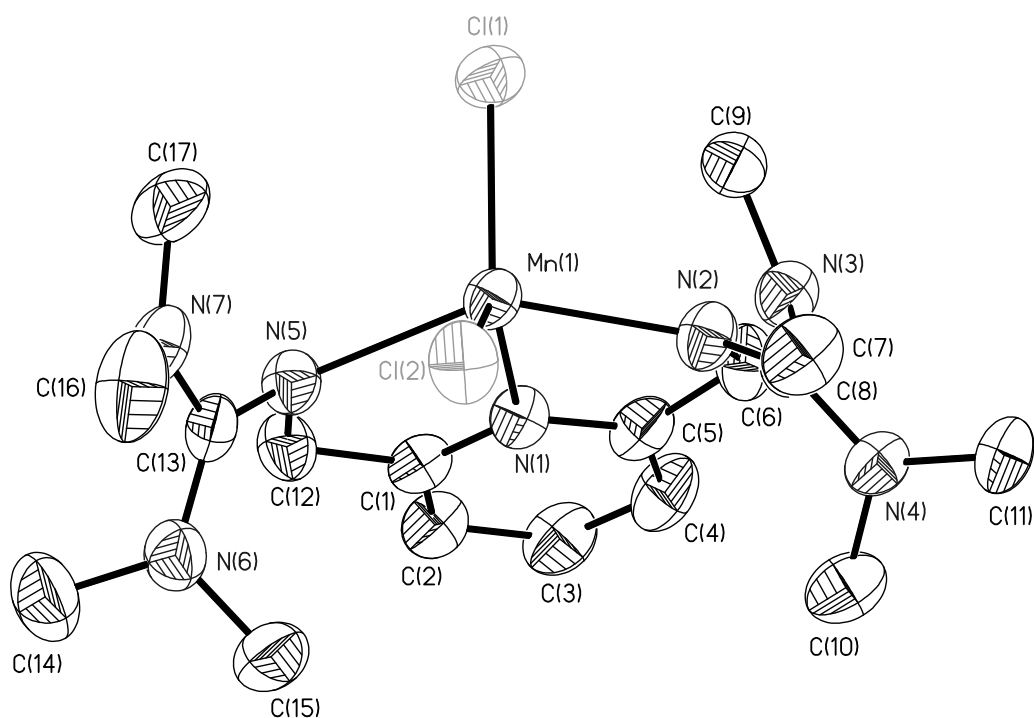
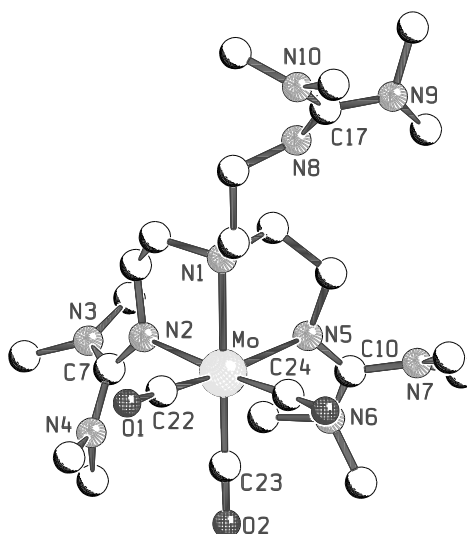
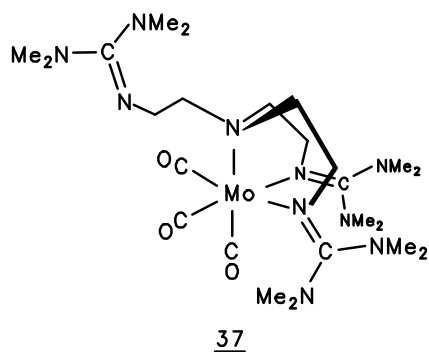


Abbildung 84: Molekülstruktur von $[\{\kappa^3\text{-}2,6\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{MnCl}_2]$ **36** im Kristall.

2.37 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON

$[\{\kappa^2\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2))\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ **37**^[14]



SCHAKAL

Abbildung 85: Struktur von

$[\{\eta^2\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2))\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ **37** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{MoN}_{11}\text{O}_3$ |
| Molekulargewicht: | 661.72 |
| Kristallhabitus und-farbe: | unregelmäßig, gelb |
| Kristallgröße: | (0.45 x 0.35 x 0.25) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.292 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert triklin, in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Die Einheitszelle, die mit Hilfe von 36 Reflexen ($10.1^\circ < \Theta < 21.1^\circ$) bestimmt wurde, weist die Zellkonstanten von $a = 10.060(2) \text{ \AA}$, $b = 12.595(2) \text{ \AA}$, $c = 15.293(2) \text{ \AA}$ sowie die Winkel von $\alpha = 66.470(12)^\circ$, $\beta = 75.237(9)^\circ$, $\gamma = 76.840(15)^\circ$ auf. Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von $V = 1700.3(5) \text{ \AA}^3$. Es wurden im θ -Bereich von $1.78^\circ - 25.04^\circ$ 5789 Reflexe gemessen. Die Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe wurde mit $R_{\text{int.}} = 0.0281$ abgeschlossen und führte zu einer Reduzierung der Reflexzahl auf 5483. Hiervon konnten 4982 Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.429 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome wurden gefunden. Die H-Atome wurden isotrop verfeinert und in die FMLS mit einbezogen. Zur Verfeinerung wurden 403 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Es wurde ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $5483/403 = 13.61$ erreicht.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0334$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0907$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 1.010$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.722 / -0.619 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

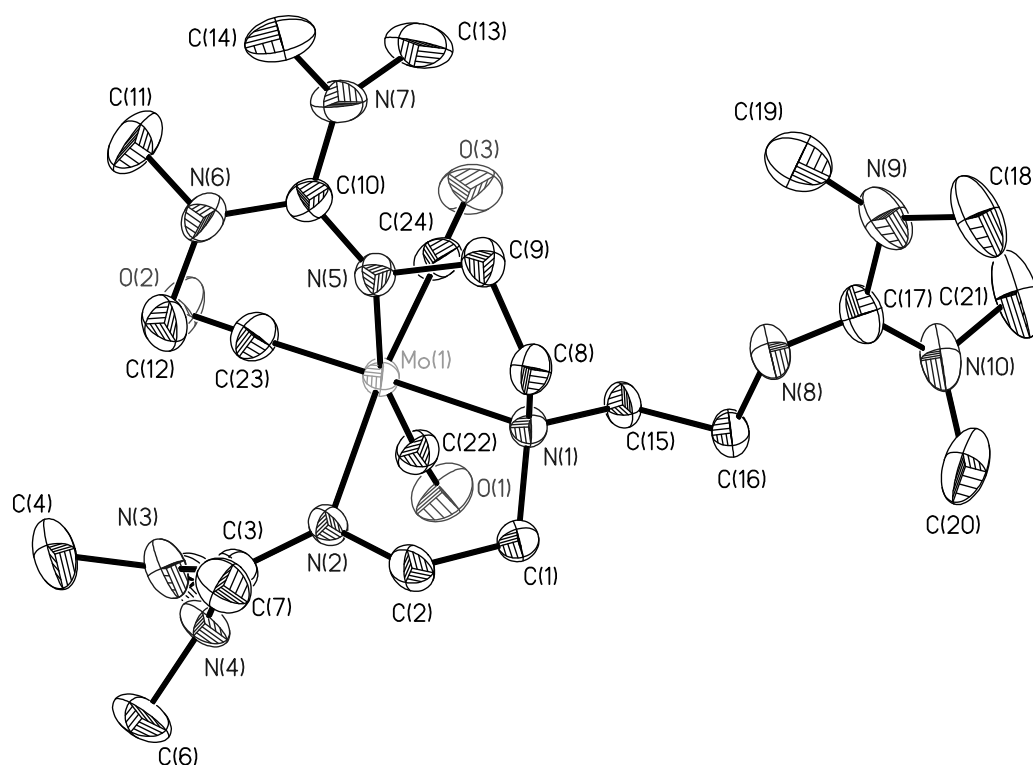
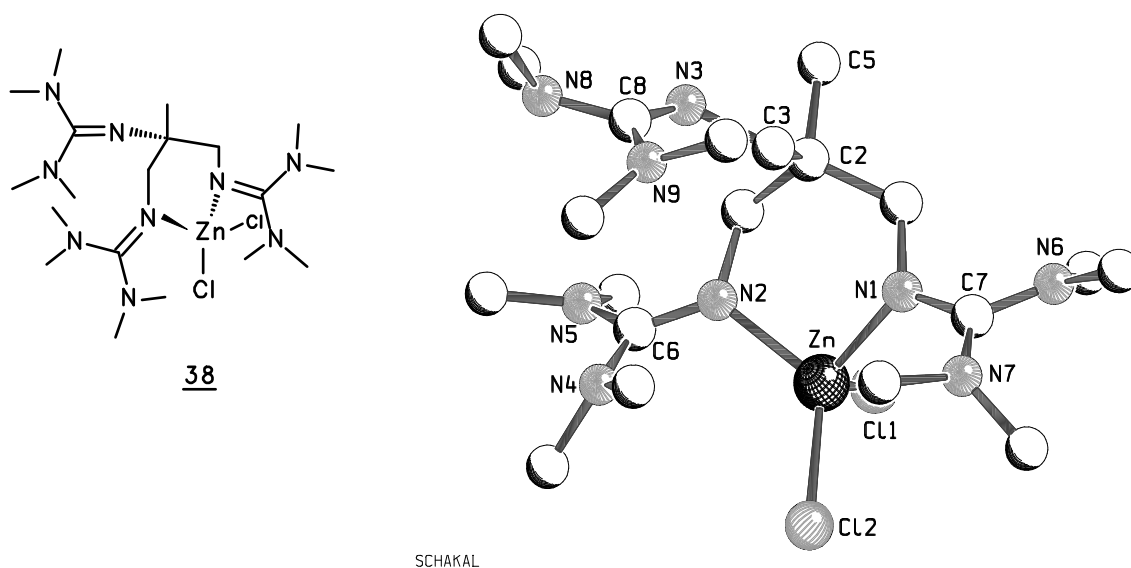


Abbildung 86: ORTEP-Darstellung von $[\{\kappa^2\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ **37** im Kristall.

2.38 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON

$[\{\kappa^2\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)\text{CMe}((\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\}\text{ZnCl}_2]$ **38**^[14]



SCHAKAL

Abbildung 87: Struktur von

$[\{\kappa^2\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)\text{CMe}((\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\}\text{ZnCl}_2]$ **38** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{20}\text{H}_{51}\text{Cl}_2\text{N}_9\text{Zn} * 2(\text{NCMe})$ |
| Molekulargewicht: | $546.06 * 2 (45.01)$ |
| Kristallhabitus und-farbe: | dreieckig, farblos |
| Kristallgröße: | $(0.45 \times 0.37 \times 0.20) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.212 \text{ Mg/m}^3$) bei $223(2) \text{ K}$ vermessen.

Die Verbindung kristallisiert triklin, in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Die Einheitszelle $a = 12.617(2) \text{ \AA}$, $b = 13.011(1) \text{ \AA}$, $c = 13.290(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 63.813(5)^\circ$, $\beta = 74.523(6)^\circ$, $\gamma = 62.230(7)^\circ$ und $V = 1727.1(3) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 15 Reflexen ($11.3^\circ < \Theta < 14.8^\circ$) bestimmt. Eine genauere Bestimmung der Zellkonstanten mit höheren Beugungswinkeln konnte nicht erreicht werden.

Es wurden im Bereich $1.83^\circ - 25.02^\circ$ 5646 Reflexe gemessen, von denen 5359 Reflexe als symmetrieunabhängig mit einem Mittelungswert von $R_{\text{int.}} = 0.0292$ bestimmt wurden. 4244 Reflexe wurden beobachtet, da sie das Intensitätskriterium von $[I > 2\sigma(I)]$ erfüllen. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.896 \text{ mm}^{-1}$. Demzufolge wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97).

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. Es befinden sich 2 Acetonitrilmoleküle in der asymmetrischen Einheit. Für das eine Acetonitrilmolekül {N(10)C(21)-C(22)} wurden 2 verschiedene Lagen definiert. Mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit besetzt das Stickstoffatom die N-Atomlage, zu 30% das Kohlenstoffatom. Auf der C-Atomlage C(22) ist entsprechend der Stickstoff N(10) mit 30% Wahrscheinlichkeit lokalisiert. Obwohl für das zweite Acetonitrilmolekül kein derartiges Splitting vorgenommen werden mußte, konnten keine Wasserstoffatome lokalisiert werden. Beide Lösungsmittel wurden als {N≡C-C}-Einheiten verfeinert. Zur Strukturlösung wurden insgesamt 359 Parameter (SHELXL-97) verwendet. Daraus resultiert ein Reflex/Parameter-Verhältnis von 14.93 (5359/359). Abschließend wurden Werte von $R = 0.0438$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1172$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 1.013$ erzielt. Die Restelektronendichte beträgt $+0.723 / -0.419 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

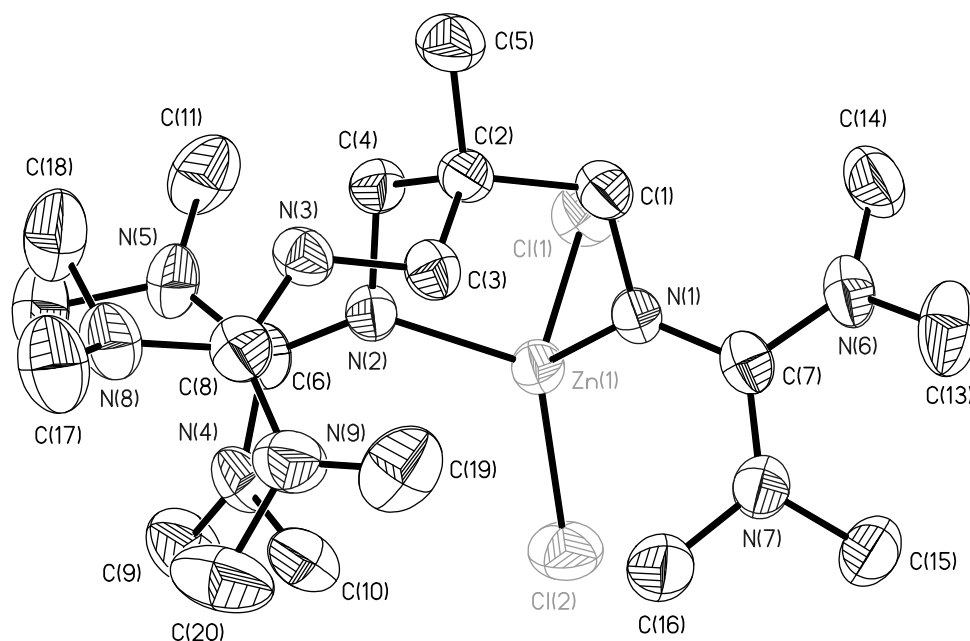


Abbildung 88: ORTEP-Darstellung von $[\{\kappa^2\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)\text{CMe}((\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\}\text{ZnCl}_2]$ **38** im Kristall.

2.39 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON

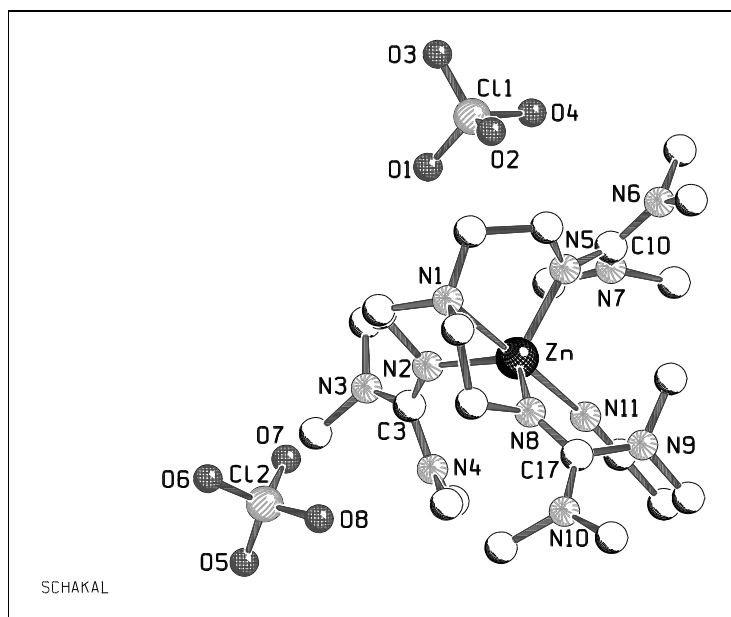
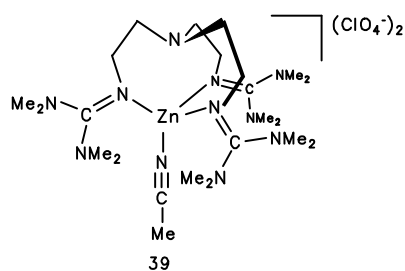
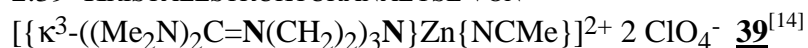


Abbildung 89: Struktur von

$[\{\kappa^3\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_3\text{N}\}\text{Zn}\{\text{NCMe}\}]^{2+} 2 \text{ClO}_4^- \quad \underline{\mathbf{39}}$ im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{21}\text{H}_{51}\text{Cl}_2\text{N}_{11}\text{O}_8\text{Zn} * (\text{NCMe})$ |
| Molekulargewicht: | 697.99 * 45.01 |
| Kristallhabitus und-farbe: | würfelförmig, farblos |
| Kristallgröße: | (0.25 x 0.25 x 0.25) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.424 \text{ Mg/m}^3$) bei 193(2) K vermessen.

Vor der Intensitätsdatensammlung wurde die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.: 14) bestimmt. Es befinden sich 4 Moleküle in der Elementarzelle. Aus 15 Reflexen, deren Beugungswinkel im Bereich von $10.0^\circ < \Theta < 12.0^\circ$ liegen, wurden die monoklinen Zellkonstanten zu $a = 16.182(10) \text{ \AA}$, $b = 13.204(9) \text{ \AA}$, $c = 16.343(6) \text{ \AA}$ und der monokline Winkel mit $\beta = 94.63(4)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) bestimmt und in die Verfeinerung mit einbezogen. Das Zellvolumen beträgt $V = 3481(3) \text{ \AA}^3$.

Im Meßbereich von $2.30^\circ < \theta < 26.01^\circ$ wurden 7086 Reflexe detektiert, deren Anzahl durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0194$] auf 6834 reduziert wurde. Es konnten 5251 Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ beobachtet werden. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit einem scan-Winkel von $[0.62 + 0.75 \text{ tg}\theta]^\circ$.

Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.918 \text{ mm}^{-1}$. Somit war eine Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes nicht notwendig.

Zu Beginn der Strukturlösung mußte eine Untergrundkorrektur vorgenommen werden. Der Lösungsansatz erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. Es wurde bewußt das Lösungsmittel Acetonitril eingesetzt, um eine Koordinationsstelle am Zink-Metallzentrum zu besetzen. Die Schweratome des Solvensmoleküls konnten ebenfalls anisotrop behandelt werden, die Methylgruppen-Wasserstoffatome konnten jedoch nicht berechnet werden. Es konnte nicht genügend Elektronendichte gefunden werden, um die Lagen der Wasserstoffatome des (NCMe)-Moleküls zu lokalisieren.

Insgesamt wurden zur Verfeinerung 418 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Es wurde ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $6834/418 = 16.35$ erreicht. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0418$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1192$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{GooF} = 1.038$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.595 / -0.537 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die nicht an das Metallzentrum koordinierten Perchlorat-Anionen bilden keine Wasserstoff-Brückenbindungen zu anderen Wasserstoffatomen des Guanidinliganden.

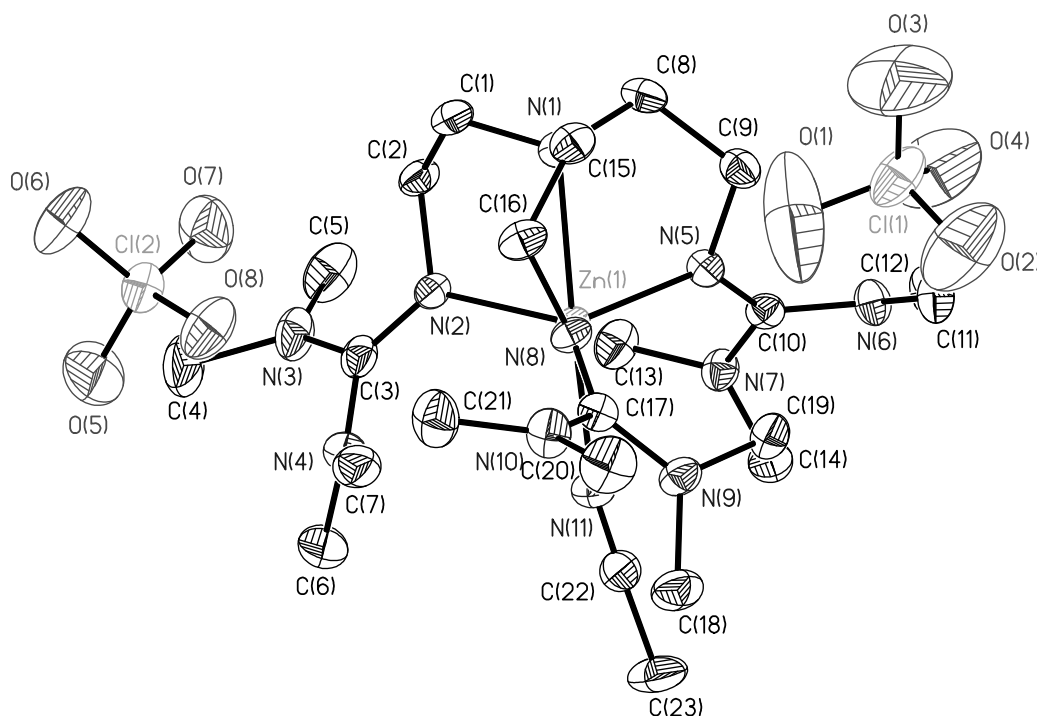


Abbildung 90: ORTEP-Darstellung von $[\{\kappa^3\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_3\text{N}\}\text{Zn}\{\text{NCMe}\}]^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$ **39** im Kristall.

2.40 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[\{((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_3\text{NMe}\}\text{CoCl}_2]$ **40**^[14]

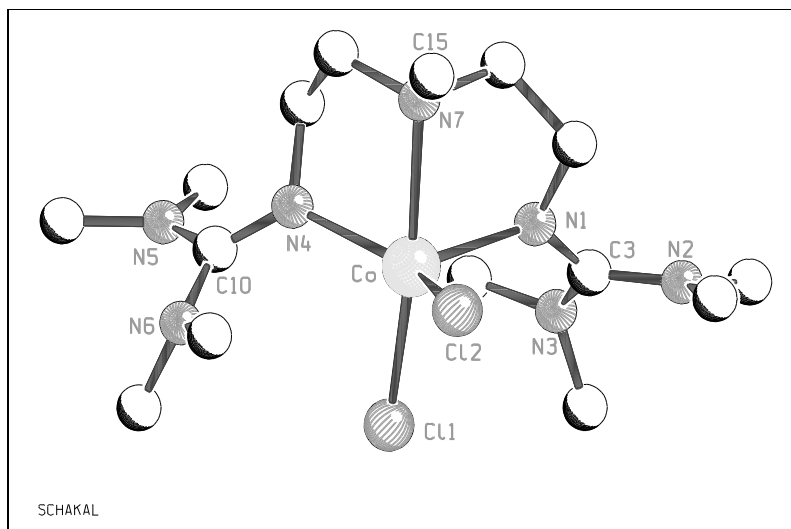
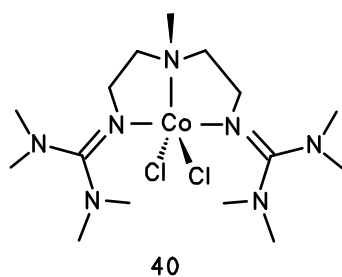


Abbildung 91: Struktur von $[\{((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_3\text{NMe}\}\text{CoCl}_2]$ **40** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{CoN}_7\text{O}_9\text{P}_3\text{S}_3$ |
| Molekulargewicht: | 443.33 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, violett |
| Kristallgröße: | (0.40 x 0.30 x 0.22) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung **40** wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.367 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Die Verbindung kristallisiert triklin, in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Die Einheitszelle $a = 9.088(2) \text{ \AA}$, $b = 10.463(1) \text{ \AA}$, $c = 12.419(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 69.092(10)^\circ$, $\beta = 83.911(11)^\circ$, $\gamma = 77.609(12)^\circ$ und $V = 1076.9(3) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 13 Reflexen ($4.9^\circ < \theta < 8.8^\circ$) bestimmt. Die Verwendung von Reflexen mit höherem Beugungswinkel lieferten keine exaktere Bestimmung der Zellkonstanten und Winkel.

Es wurden im Bereich $1.76^\circ < \theta < 25.02^\circ$ 3602 Reflexe gemessen. Nach Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe wurden 3341 Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0551$] als symmetrie-unabhängig bestimmt. Die Anzahl der beobachteten Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] beträgt 2872. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 1.058 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde eine Absorptionskorrektur nach der DIFABS-Methode^[16] durchgeführt. Hierbei wurde eine deutliche Verbesserung der R-Werte erreicht.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome

wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. Es ist kein Solvensmolekül in der asymmetrischen Einheit vorhanden.

Insgesamt wurden 236 Parameter (SHELXL-97) zur Verfeinerung herangezogen und ein Reflex/Parameter-Verhältnis von $3341/236 = 14.16$ erhalten. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0679$ (R-Wert für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.2025$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 1.088$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.855 / -1.820 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

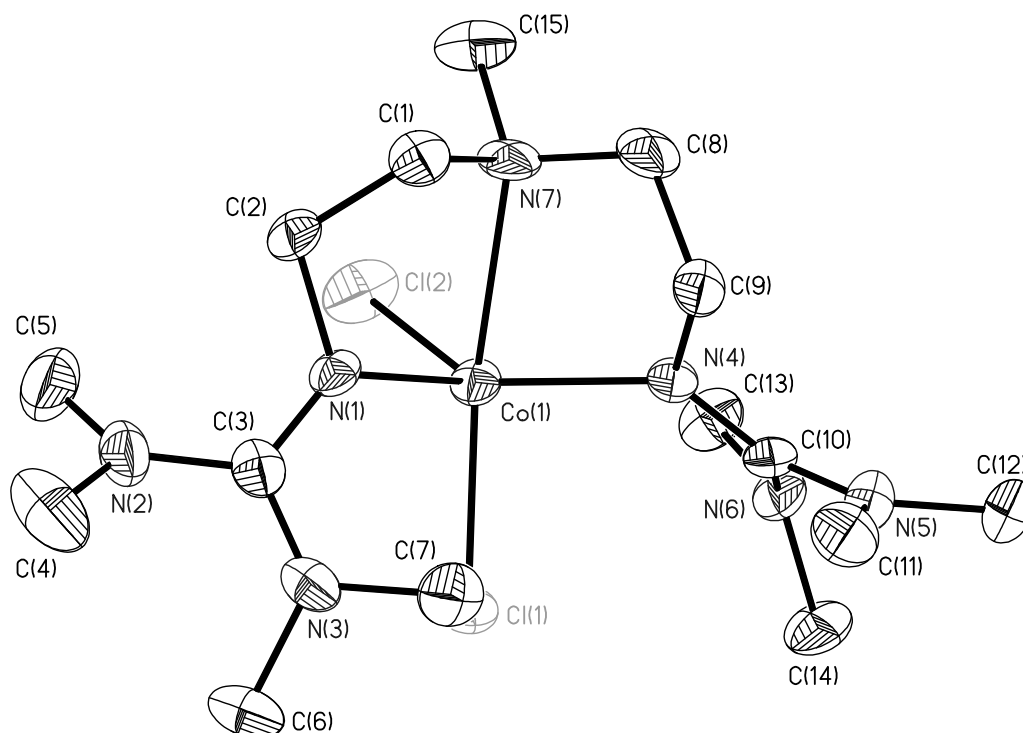


Abbildung 92: ORTEP-Darstellung von $[\{((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_3\text{NMe}\}\text{CoCl}_2]$ **40** im Kristall.

2.41 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_2\text{NMe}\}\text{CoCl}]\text{Cl}$ **41**^[14]

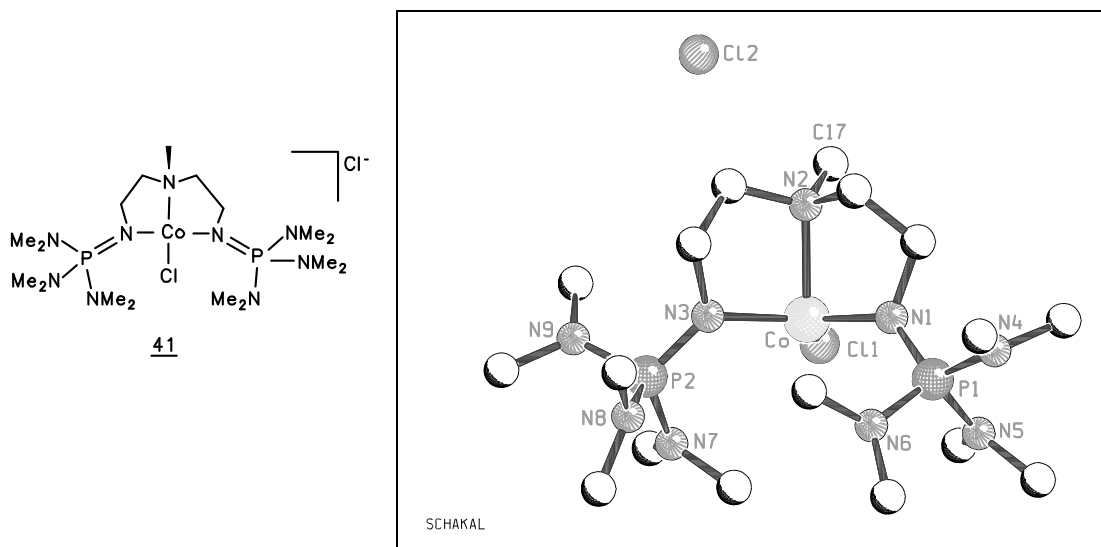


Abbildung 93: Struktur von $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_2\text{NMe}\}\text{CoCl}]\text{Cl}$ **41** im Kristall.

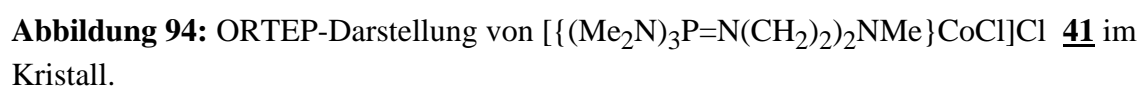
| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{CoN}_8\text{O}_2\text{P}_2$ |
| Molekulargewicht: | 661.46 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quadratisches Prisma, grün |
| Kristallgröße: | $(0.60 \times 0.30 \times 0.20) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.366 \text{ Mg/m}^3$) bei 203(2) K vermessen.

Vor der Intensitätsdatenmessung wurde ein triklinisches Kristallsystem bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.: 2). Es befinden sich 2 Moleküle in der Elementarzelle. Die Einheitszelle $a = 10.310(1) \text{ \AA}$, $b = 11.469(1) \text{ \AA}$, $c = 15.289(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.328(10)^\circ$, $\beta = 79.856(9)^\circ$, $\gamma = 64.957(9)^\circ$ und $V = 1608.1(3) \text{ \AA}^3$ wurde mit Hilfe von 15 Reflexen ($9.5^\circ < \theta < 10.5^\circ$) bestimmt. Die Verwendung von Reflexen mit hohen Beugungswinkeln führten zu keiner genaueren Bestimmung der Zellkonstanten.

Es wurden im Bereich $2.31^\circ < \theta < 24.97^\circ$ 5868 Reflexe gemessen. Davon waren 5639 Reflexe symmetrieunabhängig [$R_{\text{int.}} = 0.0243$]. 5104 Reflexe erfüllten das $[I > 2\sigma(I)]$ -Kriterium und wurden als beobachtete Reflexe registriert. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit einem scan-Winkel von $[0.80 + 0.50 \text{ tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.834 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0537$ (R -Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.1482$ (R -Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 1.029$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+1.333 / -0.770 \text{ e\AA}^{-3}$. Es ist kein Solvensmolekül in der asymmetrischen Einheit vorhanden. Die Restelektronendichte ist um das Cobalt-Metallzentrum gestreut, eine Absorptionskorrektur führte jedoch nicht zur Erniedrigung der R - und $wR2$ -Werte. Die nicht an das Metallzentrum koordinierten Chlorid-Anion bildet keine Wasserstoff-Brückenbindungen zu anderen Wasserstoffatomen des Guanidinliganden aus.



2.42 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON

$[\{\kappa^3\text{-}2,6\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{FeCl}_2]$ **42**^[14]

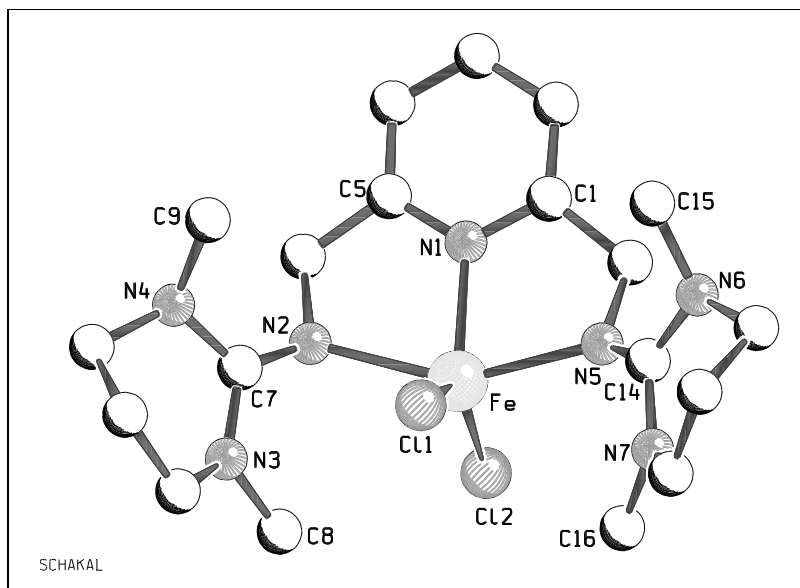
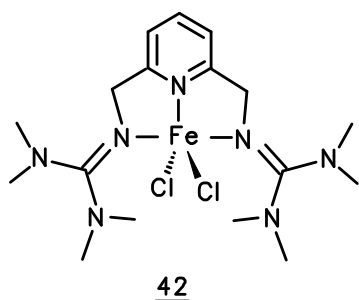


Abbildung 95: Struktur von $[\{\kappa^3\text{-}2,6\text{-}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{FeCl}_2]$ **42** im Kristall.

| | |
|----------------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{FeN}_7$ |
| Molekulargewicht: | 484.26 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quadratisches Plättchen, orangefarben |
| Kristallgröße: | $(0.36 \times 0.36 \times 0.15) \text{ mm}^3$ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.426 \text{ Mg/m}^3$) bei 203(2) K vermessen.

Vor der Intensitätsdatensammlung wurde für die Verbindung ein triklinisches Kristallsystem und die Raumgruppe $\bar{P}1$ (Nr.: 2) mit 2 Molekülen in der Elementarzelle bestimmt. Aus 15 Reflexen ($8.0^\circ < \Theta < 11.4^\circ$) wurde die Elementarzelle mit den Zellkonstanten $a = 8.762(3) \text{ \AA}$, $b = 9.416(2) \text{ \AA}$, $c = 14.448(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.69(2)^\circ$, $\beta = 81.89(2)^\circ$, $\gamma = 74.03(2)^\circ$ und $V = 1127.4(4) \text{ \AA}^3$ bestimmt.

Es wurden im Bereich $2.43^\circ < \theta < 24.97^\circ$ 4232 Reflexe gemessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0285$] wurden 3952 Reflexe als symmetrie-unabhängig sowie durch die $[I > 2\sigma(I)]$ -Grenze 2753 Reflexe als beobachtet registriert. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus mit dem scan-Winkel von $[0.73 + 0.65 \text{ tg}\theta]^\circ$. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 0.926 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. Zur Strukturverfeinerung wurden 266 Parameter (SHELXL-97) herangezogen. Das Reflex/Parameter-Verhältnis beträgt 14.86 (3952/266).

Es ist kein Solvensmolekül in der asymmetrischen Einheit vorhanden. Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0441$ (R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0938$ (R-Wert sämtlicher Daten an F^2) und $\text{Goof} = 1.024$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.295 / -0.394 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

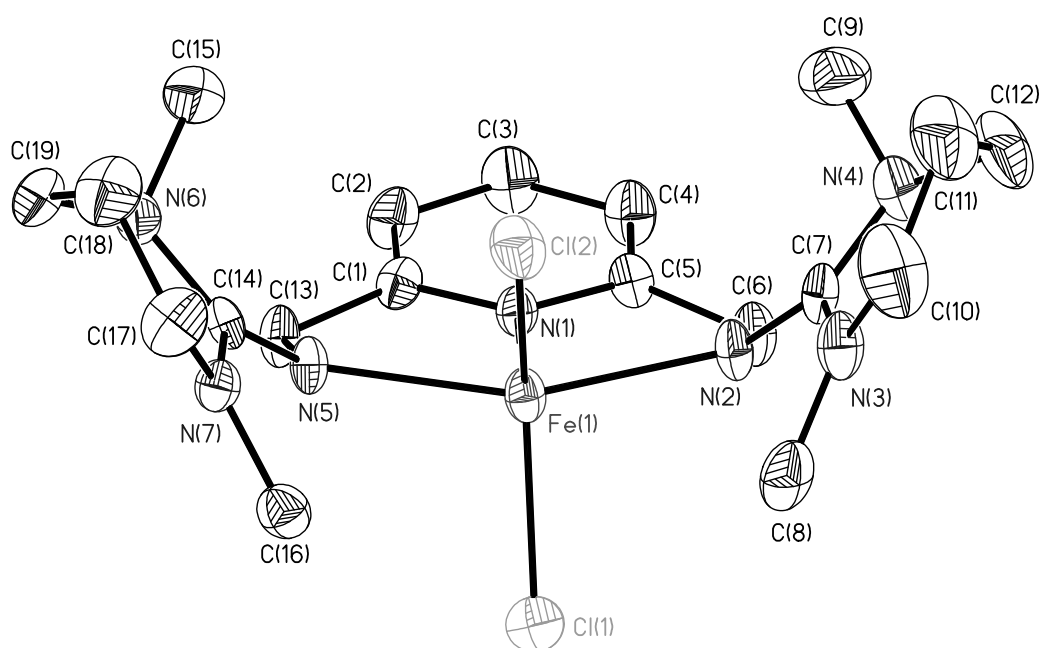


Abbildung 96: ORTEP-Darstellung von $[\{\kappa^3\text{-}2,6\text{-(Me}_2\text{N)}_2\text{C=N(CH}_2\text{)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{FeCl}_2]$ **42** im Kristall.

2.43 KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON

$[(C_6H_{10}-1,2-(N(CuCl)=C(NMe_2)_2))_2Cu]^+[CuCl_2]^-$ **43**^[17]

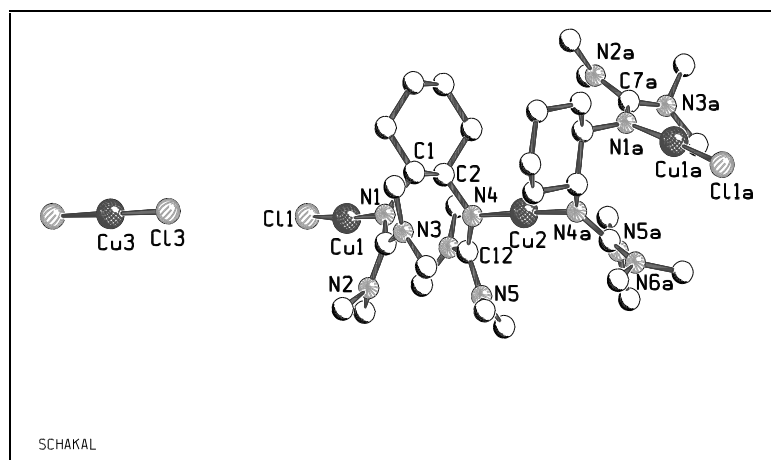
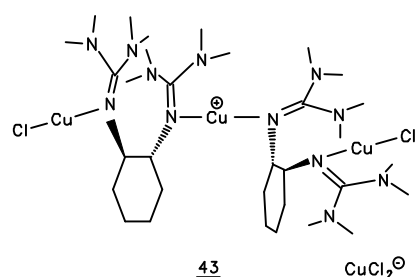


Abbildung 97: Molekülstruktur von $[(C_6H_{10}-1,2-(N(CuCl)=C(NMe_2)_2))_2Cu]^+[CuCl_2]^-$ **43** im Kristall.

| | |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Summenformel: | $C_{16}H_{34}Cl_2Cu_2N_6$ |
| Molekulargewicht: | 508.47 |
| Kristallhabitus und-farbe: | quaderförmig, farblos |
| Kristallgröße: | (0.50 x 0.30 x 0.25) mm ³ |

Ein Einkristall der Verbindung wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $d_{\text{ber.}} = 1.433 \text{ Mg/m}^3$) bei 223(2) K vermessen.

Aus 35 Reflexen mit Beugungswinkeln zwischen $10.4^\circ\theta$ und $20.6^\circ\theta$ wurden die monoklinen Zellkonstanten von $a = 24.120(1) \text{ \AA}$, $b = 10.786(2) \text{ \AA}$, $c = 9.540(1) \text{ \AA}$, der monokline Winkel $\beta = 108.281(10)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) sowie das Zellvolumen von $V = 2356.7(5) \text{ \AA}^3$ erhalten. Nach der Intensitätsdatenmessung wurde die Raumgruppe C2 (Nr.: 5) bestimmt. Es befinden sich 4 Moleküle in der Elementarzelle.

Es wurden im Bereich $1.78^\circ - 25.01^\circ\theta$ 4471 Reflexe gemessen. Nach Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0272$] reduziert sich deren Anzahl auf 3803. Das Kriterium [$I > 2\sigma(I)$] beschränkte den Datensatz beobachteter Reflexe auf 3458. Die Messung erfolgte im ω -scan-Modus. Der Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt $\mu = 2.043 \text{ mm}^{-1}$. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Lösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97). Durch das Cupferatom Cu(2) verläuft die kristallographische C_2 -Achse der Verbindung. Durch Anwenden der Symmetrioperation wird die zweite Molekülhälfte sowie ein zweites Chlorid-Ion Cl(3A) an Cu(3)-Cl(3) erzeugt. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Guanidinmolekül-Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen. Es befindet sich kein Solvensmolekül in der asymmetrischen Einheit.

Die vorliegende Verbindung liegt als {Bis-(*R,R*)-1,2-di(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino), *N*-Cupfer(I)chlorid))cyclohexan}Cupfer(II) * CuCl₂-Enantiomer vor. Die korrekte Bestimmung der absoluten Struktur (*R*-Konfiguration) wird mit dem Flack-Parameter von -0.009(16) wiedergegeben. Die Konfiguration des chiralen Cyclohexyldiguanidinliganden wird bei der Umsetzung mit CuCl beibehalten.

Insgesamt wurden zur Verfeinerung 245 Parameter (SHELXL-97) sowie 1 Einschränkung herangezogen. Es resultierte ein Reflex/Parameter-Verhältnis von 3803/245 = 15.52.

Die Strukturlösung wurde mit den Werten $R = 0.0334$ (R -Werte für $[I > 2\sigma(I)]$), $wR2 = 0.0837$ (R -Wert sämtlicher Daten an F^2) und $GooF = 0.991$ abgeschlossen. Die Restelektronendichte beträgt $+0.357 / -0.329 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

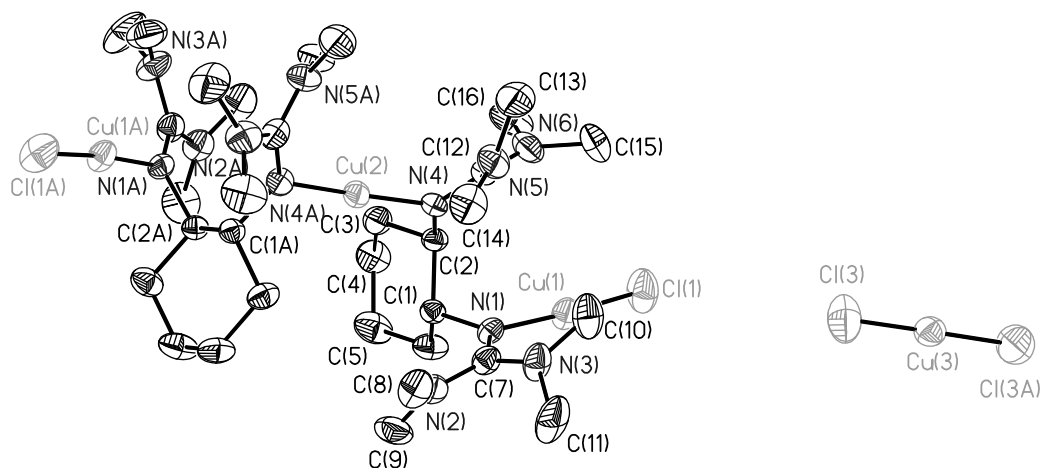


Abbildung 98: ORTEP-Darstellung von $\{[(C_6H_{10}-1,2-(N(CuCl)=C(NMe_2)_2))_2Cu]^+[CuCl_2]^- \text{ 43 im Kristall.}$

3 LITERATUR

- [1] E. Kühle, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Vol. E4, 4. Auflage, **1983**, S.608-624.
- [2] P.A.S. Smith, *The Chemistry of Open-Chain-Organic Nitrogen Compounds*, Vol. 1, W.A. Benjamin, New York, **1965**, S.277-290.
- [3] Y. Yamamoto, S. Kojima in *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Vol. 2, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester **1991**, S.485-526.
- [4] R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 1214-1226.
- [5] H. Dugas, C. Penney, *Bioorganic Chemistry*, Springer, New York, **1981**, S.15.
- [6] E.M.A. Ratilla, B.K. Scott, M.S. Moxness, N.M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 918-926.
- [7] A. Hessler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Worm, F.P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2362-2369.
- [8] F.P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1609-1646.
- [9] D.H.R. Barton, J.D. Elliott, S.D. Géro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1136-1137.
- [10] D.H.R. Barton, J.D. Elliott, S.D. Géro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1982**, 2085-2090.
- [11] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 12, (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, J.F. Rounsaville, G. Schulz), 5. Aufl., VCH, Weinheim **1989**, 545-557.
- [12] E.M.A. Ratilla, N.M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4427-4428.
- [13] (a) R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Lab.* **1990**, 38, 1214-1226;
(b) R. Schwesinger, *Chimia* **1985**, 39, 269-272.
- [14] H. Wittmann, *Dissertation*, Universität Marburg, **1999**.
- [15] A.L. Spek, PLATON98, *Programm zur geometrischen Auswertung von Strukturdaten*, Universität Utrecht **1998**.
- [16] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1988**, A39, 158-166.
- [17] V. Raab, *Dissertation*, Universität Marburg, in Vorbereitung.

ANHANG

Bemerkung:

In der ersten Tabelle jeder Kristallstrukturanalyse sind die Atomparameter sowie die isotropen Temperaturfaktoren der einzelnen Atome [\AA^2] angegeben. In der zweiten Tabelle sind die anisotropen Auslenkungsparameter der einzelnen Atome [\AA^2] aufgelistet.

Kristallstruktur von 1:

Tabelle 1: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 1.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|--------------|------------|-----------|
| W(1) | 1.85023(2) | 0.27021(1) | -0.27813(1) | 0.02946(8) | 1 |
| P(1) | 1.67134(14) | 0.23799(11) | -0.42038(9) | 0.0433(3) | 1 |
| P(2) | 2.01572(13) | 0.30547(11) | -0.12892(8) | 0.0375(3) | 1 |
| Si(1) | 2.12553(16) | 0.39321(13) | -0.37122(10) | 0.0468(3) | 1 |
| N(1) | 1.9928(4) | 0.3331(3) | -0.3252(3) | 0.0410(9) | 1 |
| N(2) | 1.7764(4) | 0.3594(3) | -0.2205(3) | 0.0371(8) | 1 |
| N(3) | 1.7826(4) | 0.1178(3) | -0.2934(2) | 0.0371(9) | 1 |
| C(1) | 1.6741(10) | 0.1495(7) | -0.5221(4) | 0.103(3) | 1 |
| C(2) | 1.4962(7) | 0.1754(7) | -0.4111(6) | 0.091(3) | 1 |
| C(3) | 1.6791(8) | 0.3649(6) | -0.4489(5) | 0.077(2) | 1 |
| C(4) | 2.1310(7) | 0.2330(6) | -0.1328(5) | 0.0697(18) | 1 |
| C(5) | 1.9288(7) | 0.2637(5) | -0.0441(4) | 0.0606(15) | 1 |
| C(6) | 2.1326(7) | 0.4522(5) | -0.0776(4) | 0.0639(16) | 1 |
| C(7) | 2.2060(8) | 0.5509(6) | -0.3236(5) | 0.082(2) | 1 |
| C(8) | 2.2589(7) | 0.3365(7) | -0.3528(5) | 0.081(2) | 1 |
| C(9) | 2.0596(8) | 0.3614(6) | -0.4950(4) | 0.0672(17) | 1 |
| C(10) | 1.7229(5) | 0.4330(4) | -0.1844(3) | 0.0348(10) | 1 |
| C(11) | 1.6039(5) | 0.3950(4) | -0.1513(3) | 0.0413(11) | 1 |
| C(12) | 1.5483(5) | 0.4702(4) | -0.1191(3) | 0.0454(12) | 1 |
| C(13) | 1.6052(5) | 0.5824(4) | -0.1183(3) | 0.0443(12) | 1 |
| C(14) | 1.7221(6) | 0.6191(4) | -0.1495(3) | 0.0448(12) | 1 |
| C(15) | 1.7831(5) | 0.5483(4) | -0.1824(3) | 0.0391(10) | 1 |
| C(16) | 1.9098(6) | 0.5912(4) | -0.2176(4) | 0.0497(13) | 1 |
| C(17) | 1.5401(6) | 0.2736(5) | -0.1507(4) | 0.0578(15) | 1 |
| C(18) | 1.5396(7) | 0.6625(5) | -0.0860(4) | 0.0627(16) | 1 |
| C(20) | 1.7445(5) | 0.0041(4) | -0.3110(3) | 0.0344(10) | 1 |
| C(21) | 1.8091(6) | -0.0502(4) | -0.3641(3) | 0.0429(11) | 1 |
| C(22) | 1.7668(6) | -0.1664(4) | -0.3825(3) | 0.0474(12) | 1 |
| C(23) | 1.6626(6) | -0.2325(4) | -0.3506(3) | 0.0469(13) | 1 |
| C(24) | 1.6000(5) | -0.1787(4) | -0.2984(3) | 0.0439(11) | 1 |
| C(25) | 1.6373(5) | -0.0630(4) | -0.2777(3) | 0.0389(10) | 1 |
| C(26) | 1.5657(6) | -0.0089(5) | -0.2226(4) | 0.0551(14) | 1 |
| C(27) | 1.9224(7) | 0.0176(5) | -0.3999(5) | 0.0683(18) | 1 |
| C(28) | 1.6186(7) | -0.3601(4) | -0.3727(4) | 0.0650(17) | 1 |
| C(30) | 1.7729(9) | 0.0742(8) | 0.1799(6) | 0.141(4) | 1 |
| C(31) | 1.7696(15) | 0.1780(7) | 0.1791(8) | 0.274(10) | 1 |
| C(32) | 1.6895(18) | 0.1877(11) | 0.1046(11) | 0.404(17) | 1 |
| C(33) | 1.6128(14) | 0.0937(14) | 0.0308(9) | 0.238(9) | 1 |
| C(34) | 1.6162(11) | -0.0101(11) | 0.0316(7) | 0.195(6) | 1 |
| C(35) | 1.6962(12) | -0.0198(7) | 0.1061(7) | 0.195(7) | 1 |
| C(36) | 1.8554(14) | 0.0618(14) | 0.2562(8) | 0.260(10) | 1 |
| C(37) | 2.401(8) | 0.072(6) | 0.121(5) | 0.82(5) | 1 |
| C(38) | 2.1337(18) | 0.0388(13) | 0.0521(11) | 0.160(5) | 1 |
| C(39) | 2.0351(17) | 0.0259(12) | 0.0387(8) | 0.143(5) | 1 |
| C(41) | 1.800(2) | -0.0128(16) | 0.0150(15) | 0.210(7) | 1 |
| C(42) | 1.886(2) | 0.0493(16) | 0.1154(14) | 0.203(7) | 1 |
| C(43) | 2.0289(18) | 0.0650(13) | 0.1251(11) | 0.171(5) | 1 |

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter von 1.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| W(1) | 0.03086(11) | 0.02706(11) | 0.02934(11) | 0.00457(7) | 0.00470(7) | 0.01372(8) |
| P(1) | 0.0452(7) | 0.0334(6) | 0.0414(7) | 0.0048(5) | -0.0067(6) | 0.0158(6) |
| P(2) | 0.0391(6) | 0.0382(6) | 0.0334(6) | 0.0082(5) | 0.0026(5) | 0.0177(5) |
| Si(1) | 0.0463(8) | 0.0524(8) | 0.0480(8) | 0.0183(7) | 0.0207(6) | 0.0215(7) |
| N(1) | 0.042(2) | 0.042(2) | 0.035(2) | 0.0085(18) | 0.0080(18) | 0.0153(19) |
| N(2) | 0.035(2) | 0.035(2) | 0.039(2) | 0.0082(17) | 0.0057(17) | 0.0161(17) |
| N(3) | 0.043(2) | 0.0294(19) | 0.034(2) | 0.0037(16) | 0.0013(17) | 0.0162(17) |
| C(1) | 0.126(7) | 0.109(6) | 0.049(4) | -0.031(4) | -0.028(4) | 0.070(6) |
| C(2) | 0.041(3) | 0.101(6) | 0.108(6) | 0.042(5) | -0.008(4) | 0.008(4) |
| C(3) | 0.088(5) | 0.061(4) | 0.075(4) | 0.027(3) | -0.010(4) | 0.032(4) |
| C(4) | 0.070(4) | 0.087(5) | 0.067(4) | 0.024(4) | 0.004(3) | 0.052(4) |
| C(5) | 0.066(4) | 0.070(4) | 0.042(3) | 0.019(3) | 0.014(3) | 0.022(3) |
| C(6) | 0.065(4) | 0.052(3) | 0.048(3) | 0.003(3) | -0.011(3) | 0.012(3) |
| C(7) | 0.088(5) | 0.053(4) | 0.082(5) | 0.014(3) | 0.034(4) | -0.001(4) |
| C(8) | 0.065(4) | 0.119(6) | 0.093(5) | 0.051(5) | 0.041(4) | 0.054(4) |
| C(9) | 0.083(5) | 0.078(4) | 0.059(4) | 0.027(3) | 0.030(3) | 0.043(4) |
| C(10) | 0.037(2) | 0.034(2) | 0.030(2) | -0.0008(18) | -0.0002(18) | 0.019(2) |
| C(11) | 0.039(3) | 0.039(3) | 0.039(2) | -0.001(2) | 0.002(2) | 0.018(2) |
| C(12) | 0.042(3) | 0.051(3) | 0.042(3) | 0.004(2) | 0.008(2) | 0.024(2) |
| C(13) | 0.049(3) | 0.049(3) | 0.037(2) | 0.001(2) | 0.003(2) | 0.031(3) |
| C(14) | 0.054(3) | 0.033(2) | 0.043(3) | 0.005(2) | 0.003(2) | 0.021(2) |
| C(15) | 0.042(3) | 0.040(3) | 0.034(2) | 0.006(2) | 0.002(2) | 0.021(2) |
| C(16) | 0.053(3) | 0.040(3) | 0.053(3) | 0.011(2) | 0.013(3) | 0.017(2) |
| C(17) | 0.053(3) | 0.046(3) | 0.074(4) | 0.011(3) | 0.025(3) | 0.019(3) |
| C(18) | 0.070(4) | 0.061(4) | 0.071(4) | 0.011(3) | 0.018(3) | 0.046(3) |
| C(20) | 0.041(2) | 0.028(2) | 0.031(2) | 0.0049(18) | 0.0018(19) | 0.0161(19) |
| C(21) | 0.054(3) | 0.044(3) | 0.037(2) | 0.009(2) | 0.015(2) | 0.026(2) |
| C(22) | 0.064(3) | 0.042(3) | 0.046(3) | 0.009(2) | 0.014(3) | 0.034(3) |
| C(23) | 0.060(3) | 0.030(2) | 0.045(3) | 0.005(2) | -0.005(2) | 0.023(2) |
| C(24) | 0.045(3) | 0.037(3) | 0.046(3) | 0.016(2) | 0.004(2) | 0.014(2) |
| C(25) | 0.043(3) | 0.036(2) | 0.034(2) | 0.0030(19) | 0.006(2) | 0.018(2) |
| C(26) | 0.060(4) | 0.045(3) | 0.062(4) | 0.010(3) | 0.024(3) | 0.022(3) |
| C(27) | 0.087(5) | 0.062(4) | 0.081(4) | 0.030(3) | 0.053(4) | 0.040(4) |
| C(28) | 0.085(5) | 0.033(3) | 0.069(4) | 0.006(3) | -0.003(3) | 0.030(3) |

Kristallstruktur von 2:

Tabelle 3: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 2.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------|
| W(1) | 0.42776(2) | 0.21338(1) | -0.22197(1) | 0.02089(6) |
| P(1) | 0.34422(11) | 0.38361(10) | -0.16825(8) | 0.0289(3) |
| P(2) | 0.52434(11) | 0.05005(10) | -0.28159(8) | 0.0298(3) |
| N(1) | 0.3039(3) | 0.1477(3) | -0.1804(2) | 0.0292(9) |
| N(2) | 0.4086(3) | 0.2287(3) | -0.3470(2) | 0.0285(8) |
| N(3) | 0.5649(3) | 0.2626(3) | -0.1383(2) | 0.0295(8) |
| Si(1) | 0.20356(12) | 0.08916(11) | -0.12080(8) | 0.0290(3) |
| C(1) | 0.3414(6) | 0.4292(4) | -0.0376(4) | 0.0486(14) |
| C(2) | 0.1916(5) | 0.3868(5) | -0.2197(4) | 0.0533(15) |
| C(3) | 0.4291(5) | 0.4893(4) | -0.2012(4) | 0.0417(12) |
| C(4) | 0.4272(6) | -0.0646(5) | -0.3493(5) | 0.0621(19) |
| C(5) | 0.6094(6) | 0.0045(5) | -0.1881(4) | 0.0595(18) |
| C(6) | 0.6316(6) | 0.0697(6) | -0.3632(5) | 0.069(2) |
| C(7) | 0.1635(6) | 0.1862(5) | -0.0144(4) | 0.0532(16) |
| C(8) | 0.2735(6) | -0.0127(5) | -0.0734(4) | 0.0525(15) |
| C(9) | 0.0610(4) | 0.0287(4) | -0.2040(3) | 0.0391(12) |
| C(10) | -0.0259(6) | -0.0265(6) | -0.1492(4) | 0.0647(19) |
| C(11) | -0.0021(6) | 0.1080(6) | -0.2436(4) | 0.0636(18) |
| C(12) | 0.0911(6) | -0.0533(5) | -0.2904(4) | 0.0556(16) |
| C(20) | 0.3902(4) | 0.2442(4) | -0.4396(3) | 0.0260(10) |
| C(21) | 0.4726(4) | 0.3088(4) | -0.4731(3) | 0.0309(10) |
| C(22) | 0.4466(5) | 0.3257(4) | -0.5663(3) | 0.0358(11) |
| C(23) | 0.3441(5) | 0.2777(4) | -0.6280(3) | 0.0367(12) |
| C(24) | 0.2654(4) | 0.2120(4) | -0.5952(3) | 0.0343(11) |
| C(25) | 0.2847(4) | 0.1932(4) | -0.5022(3) | 0.0290(10) |
| C(26) | 0.5861(5) | 0.3598(5) | -0.4098(4) | 0.0471(14) |
| C(27) | 0.1982(4) | 0.1220(4) | -0.4699(3) | 0.0349(11) |
| C(28) | 0.3183(6) | 0.2986(5) | -0.7280(3) | 0.0536(16) |
| C(30) | 0.6658(4) | 0.2884(4) | -0.0680(3) | 0.0293(10) |
| C(31) | 0.7763(4) | 0.3331(4) | -0.0878(3) | 0.0346(11) |
| C(32) | 0.8753(4) | 0.3564(4) | -0.0162(3) | 0.0403(13) |
| C(33) | 0.8700(5) | 0.3368(4) | 0.0747(3) | 0.0401(13) |
| C(34) | 0.7619(5) | 0.2947(4) | 0.0947(3) | 0.0387(13) |
| C(35) | 0.6593(4) | 0.2691(4) | 0.0249(3) | 0.0325(11) |
| C(36) | 0.7850(5) | 0.3560(5) | -0.1857(4) | 0.0522(15) |
| C(37) | 0.5428(5) | 0.2222(4) | 0.0493(3) | 0.0406(12) |
| C(38) | 0.9794(5) | 0.3604(5) | 0.1515(4) | 0.0583(18) |
| C(40) | 0.8818(5) | 0.3491(5) | -0.4853(4) | 0.0495(15) |
| C(41) | 0.9001(5) | 0.4450(5) | -0.4204(4) | 0.0478(15) |
| C(42) | 0.8567(5) | 0.5286(5) | -0.4455(4) | 0.0549(16) |
| C(43) | 0.7944(6) | 0.5197(5) | -0.5352(5) | 0.0587(16) |
| C(44) | 0.7755(6) | 0.4260(6) | -0.6014(4) | 0.0574(17) |
| C(45) | 0.8192(6) | 0.3414(5) | -0.5767(4) | 0.0551(16) |
| C(46) | 0.9272(8) | 0.2580(7) | -0.4578(5) | 0.089(3) |

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter von 2.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
| W(1) | 0.02042(9) | 0.02205(10) | 0.01948(8) | 0.00372(6) | 0.00142(5) | 0.00361(6) |
| P(1) | 0.0316(6) | 0.0231(6) | 0.0307(5) | 0.0039(4) | 0.0021(5) | 0.0065(5) |
| P(2) | 0.0303(6) | 0.0312(7) | 0.0277(5) | 0.0033(5) | 0.0040(4) | 0.0122(5) |
| N(1) | 0.029(2) | 0.033(2) | 0.0272(17) | 0.0072(15) | 0.0071(15) | 0.0074(17) |
| N(2) | 0.030(2) | 0.030(2) | 0.0271(16) | 0.0069(15) | 0.0029(15) | 0.0109(17) |
| N(3) | 0.030(2) | 0.024(2) | 0.0340(18) | 0.0055(15) | 0.0022(15) | 0.0054(17) |
| Si(1) | 0.0296(7) | 0.0316(7) | 0.0265(5) | 0.0098(5) | 0.0039(5) | -0.0005(5) |
| C(1) | 0.066(4) | 0.032(3) | 0.043(3) | -0.001(2) | 0.015(3) | 0.002(3) |
| C(2) | 0.039(3) | 0.042(3) | 0.080(4) | 0.018(3) | -0.005(3) | 0.013(3) |
| C(3) | 0.049(3) | 0.031(3) | 0.046(3) | 0.010(2) | 0.007(2) | 0.003(2) |
| C(4) | 0.053(4) | 0.043(4) | 0.074(4) | -0.015(3) | -0.005(3) | 0.014(3) |
| C(5) | 0.077(4) | 0.051(4) | 0.053(3) | 0.010(3) | -0.003(3) | 0.037(4) |
| C(6) | 0.073(5) | 0.068(5) | 0.081(4) | 0.019(4) | 0.053(4) | 0.035(4) |
| C(7) | 0.065(4) | 0.049(4) | 0.043(3) | 0.003(2) | 0.029(3) | -0.009(3) |
| C(8) | 0.053(4) | 0.047(4) | 0.064(3) | 0.035(3) | -0.006(3) | -0.003(3) |
| C(9) | 0.030(3) | 0.048(3) | 0.039(2) | 0.013(2) | 0.007(2) | -0.005(2) |
| C(10) | 0.045(4) | 0.088(6) | 0.056(3) | 0.016(3) | 0.012(3) | -0.023(3) |
| C(11) | 0.043(4) | 0.088(6) | 0.064(4) | 0.031(3) | -0.001(3) | 0.008(4) |
| C(12) | 0.054(4) | 0.056(4) | 0.045(3) | -0.004(3) | 0.003(3) | -0.007(3) |
| C(20) | 0.029(2) | 0.029(3) | 0.0225(18) | 0.0075(17) | 0.0059(16) | 0.013(2) |
| C(21) | 0.032(3) | 0.032(3) | 0.030(2) | 0.0087(18) | 0.0054(18) | 0.007(2) |
| C(22) | 0.039(3) | 0.039(3) | 0.035(2) | 0.017(2) | 0.011(2) | 0.006(2) |
| C(23) | 0.045(3) | 0.043(3) | 0.027(2) | 0.015(2) | 0.005(2) | 0.014(2) |
| C(24) | 0.035(3) | 0.041(3) | 0.026(2) | 0.0078(19) | -0.0022(18) | 0.006(2) |
| C(25) | 0.031(2) | 0.030(3) | 0.0257(19) | 0.0029(18) | 0.0066(17) | 0.009(2) |
| C(26) | 0.035(3) | 0.060(4) | 0.050(3) | 0.024(3) | 0.005(2) | -0.005(3) |
| C(27) | 0.031(3) | 0.040(3) | 0.035(2) | 0.012(2) | 0.0049(19) | 0.003(2) |
| C(28) | 0.063(4) | 0.074(5) | 0.031(2) | 0.025(3) | 0.007(2) | 0.011(3) |
| C(30) | 0.029(2) | 0.024(2) | 0.030(2) | -0.0012(18) | -0.0083(18) | 0.008(2) |
| C(31) | 0.026(2) | 0.035(3) | 0.038(2) | 0.002(2) | 0.0002(19) | 0.004(2) |
| C(32) | 0.023(2) | 0.041(3) | 0.049(3) | -0.005(2) | -0.001(2) | 0.005(2) |
| C(33) | 0.033(3) | 0.038(3) | 0.039(2) | -0.008(2) | -0.008(2) | 0.012(2) |
| C(34) | 0.045(3) | 0.036(3) | 0.032(2) | 0.001(2) | -0.006(2) | 0.017(2) |
| C(35) | 0.031(3) | 0.027(3) | 0.034(2) | -0.0013(19) | -0.0036(19) | 0.008(2) |
| C(36) | 0.041(3) | 0.068(4) | 0.045(3) | 0.014(3) | 0.002(2) | -0.008(3) |
| C(37) | 0.043(3) | 0.039(3) | 0.039(2) | 0.011(2) | 0.002(2) | 0.003(2) |
| C(38) | 0.046(3) | 0.061(4) | 0.053(3) | -0.010(3) | -0.018(3) | 0.019(3) |
| C(40) | 0.043(3) | 0.060(4) | 0.049(3) | 0.016(3) | 0.008(2) | 0.018(3) |
| C(41) | 0.033(3) | 0.065(4) | 0.042(3) | 0.006(3) | 0.007(2) | 0.003(3) |
| C(42) | 0.045(3) | 0.050(4) | 0.065(4) | 0.001(3) | 0.018(3) | 0.002(3) |
| C(43) | 0.064(4) | 0.049(4) | 0.075(4) | 0.028(3) | 0.026(3) | 0.014(3) |
| C(44) | 0.059(4) | 0.071(5) | 0.047(3) | 0.022(3) | 0.008(3) | 0.016(4) |
| C(45) | 0.055(4) | 0.058(4) | 0.048(3) | 0.001(3) | 0.005(3) | 0.016(3) |
| C(46) | 0.111(7) | 0.078(6) | 0.085(5) | 0.021(4) | -0.001(5) | 0.054(6) |

Kristallstruktur von 3:

Tabelle 5: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 3.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|--------------|--------------|-------------|-----------|
| W(1) | -0.06811(3) | -0.27502(2) | -0.22431(2) | 0.03050(12) | 1 |
| P(1) | 0.1005(2) | -0.38675(15) | -0.27155(11) | 0.0397(5) | 1 |
| P(2) | -0.2445(3) | -0.17952(17) | -0.16393(12) | 0.0470(5) | 1 |
| N(1) | 0.0394(7) | -0.2493(5) | -0.1339(3) | 0.0391(15) | 1 |
| N(2) | -0.2306(7) | -0.3807(4) | -0.2655(3) | 0.0350(14) | 1 |
| N(3) | -0.0053(7) | -0.1819(4) | -0.2822(3) | 0.0347(14) | 1 |
| B(1) | 0.0404(11) | -0.1149(6) | -0.3282(4) | 0.038(2) | 1 |
| C(1) | 0.1518(12) | -0.4553(7) | -0.2047(5) | 0.065(3) | 1 |
| C(2) | 0.2793(10) | -0.3170(7) | -0.2907(5) | 0.062(3) | 1 |
| C(3) | 0.0291(12) | -0.4874(7) | -0.3537(5) | 0.071(3) | 1 |
| C(4) | -0.1697(14) | -0.0811(9) | -0.0791(6) | 0.105(5) | 1 |
| C(5) | -0.3977(10) | -0.2677(7) | -0.1355(5) | 0.060(3) | 1 |
| C(6) | -0.3307(11) | -0.1174(8) | -0.2237(6) | 0.070(3) | 1 |
| C(10) | 0.1284(8) | -0.2301(6) | -0.0677(4) | 0.0337(17) | 1 |
| C(11) | 0.0884(9) | -0.2851(6) | -0.0123(4) | 0.045(2) | 1 |
| C(12) | 0.1800(10) | -0.2607(7) | 0.0541(4) | 0.051(2) | 1 |
| C(13) | 0.3103(10) | -0.1867(6) | 0.0673(4) | 0.045(2) | 1 |
| C(14) | 0.3526(10) | -0.1373(6) | 0.0124(4) | 0.046(2) | 1 |
| C(15) | 0.2639(9) | -0.1544(5) | -0.0549(4) | 0.0373(18) | 1 |
| C(16) | -0.0518(11) | -0.3710(8) | -0.0265(5) | 0.079(3) | 1 |
| C(17) | 0.3138(10) | -0.0934(6) | -0.1117(4) | 0.054(2) | 1 |
| C(18) | 0.4051(12) | -0.1616(7) | 0.1418(5) | 0.071(3) | 1 |
| C(20) | -0.3549(8) | -0.4613(5) | -0.2861(4) | 0.0353(17) | 1 |
| C(21) | -0.3937(8) | -0.5351(6) | -0.2437(4) | 0.0375(18) | 1 |
| C(22) | -0.5210(9) | -0.6147(6) | -0.2653(4) | 0.043(2) | 1 |
| C(23) | -0.6160(8) | -0.6239(6) | -0.3285(4) | 0.0419(19) | 1 |
| C(24) | -0.5783(9) | -0.5512(6) | -0.3696(4) | 0.0406(19) | 1 |
| C(25) | -0.4505(8) | -0.4703(6) | -0.3509(4) | 0.0354(17) | 1 |
| C(26) | -0.2974(10) | -0.5268(7) | -0.1734(4) | 0.054(2) | 1 |
| C(27) | -0.4160(10) | -0.3929(7) | -0.3984(5) | 0.054(2) | 1 |
| C(28) | -0.7537(10) | -0.7120(6) | -0.3503(5) | 0.057(2) | 1 |
| C(30) | -0.0148(9) | -0.0133(6) | -0.3205(4) | 0.0397(19) | 1 |
| C(31) | 0.0136(9) | 0.0634(6) | -0.2527(4) | 0.0413(19) | 1 |
| C(32) | -0.0433(9) | 0.1472(6) | -0.2476(5) | 0.044(2) | 1 |
| C(33) | -0.1268(10) | 0.1621(6) | -0.3060(5) | 0.049(2) | 1 |
| C(34) | -0.1540(9) | 0.0884(6) | -0.3719(5) | 0.049(2) | 1 |
| C(35) | -0.0991(8) | 0.0041(6) | -0.3804(4) | 0.0407(19) | 1 |
| C(36) | 0.1056(11) | 0.0567(7) | -0.1859(4) | 0.062(3) | 1 |
| C(37) | -0.1390(11) | -0.0745(7) | -0.4538(5) | 0.060(3) | 1 |
| C(38) | -0.1872(13) | 0.2554(7) | -0.2985(6) | 0.083(3) | 1 |
| C(40) | 0.3901(9) | -0.1117(7) | -0.4282(5) | 0.054(2) | 1 |
| C(41) | 0.3491(10) | -0.2005(8) | -0.4833(5) | 0.056(2) | 1 |
| C(42) | 0.2069(10) | -0.2615(7) | -0.4886(4) | 0.049(2) | 1 |
| C(43) | 0.1066(9) | -0.2348(6) | -0.4429(4) | 0.0413(19) | 1 |
| C(44) | 0.1470(8) | -0.1438(6) | -0.3874(4) | 0.0340(17) | 1 |
| C(45) | 0.2937(9) | -0.0813(6) | -0.3810(4) | 0.044(2) | 1 |
| C(46) | 0.4587(12) | -0.2321(9) | -0.5334(5) | 0.080(3) | 1 |
| C(47) | 0.3481(11) | 0.0174(7) | -0.3222(5) | 0.067(3) | 1 |
| C(48) | -0.0482(10) | -0.3056(6) | -0.4559(4) | 0.050(2) | 1 |
| C(49) | -0.351(5) | -0.308(3) | 0.079(2) | 0.168(15) | 0.50 |
| C(50) | -0.4301(19) | -0.4025(12) | 0.0395(8) | 0.117(5) | 1 |
| C(51) | -0.3802(16) | -0.4872(11) | 0.0477(7) | 0.100(4) | 1 |
| C(52) | -0.4485(17) | -0.5823(11) | 0.0091(8) | 0.103(4) | 1 |

Tabelle 6: Anisotrope Auslenkungsparameter von 3.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| W(1) | 0.02636(18) | 0.03611(18) | 0.02952(17) | 0.00744(12) | 0.00621(13) | 0.00861(13) |
| P(1) | 0.0364(12) | 0.0396(11) | 0.0447(11) | 0.0056(9) | 0.0054(10) | 0.0162(10) |
| P(2) | 0.0420(13) | 0.0527(13) | 0.0500(13) | 0.0065(10) | 0.0174(11) | 0.0208(11) |
| N(1) | 0.034(4) | 0.047(4) | 0.036(3) | 0.009(3) | 0.004(3) | 0.012(3) |
| N(2) | 0.029(4) | 0.037(3) | 0.039(3) | 0.008(3) | 0.008(3) | 0.008(3) |
| N(3) | 0.036(4) | 0.035(3) | 0.032(3) | 0.003(3) | 0.007(3) | 0.010(3) |
| B(1) | 0.041(6) | 0.037(5) | 0.029(4) | 0.000(4) | 0.005(4) | 0.003(4) |
| C(1) | 0.071(7) | 0.066(6) | 0.064(6) | 0.020(5) | 0.001(6) | 0.029(6) |
| C(2) | 0.046(6) | 0.066(6) | 0.077(6) | 0.020(5) | 0.000(5) | 0.019(5) |
| C(3) | 0.087(8) | 0.055(6) | 0.066(6) | -0.010(5) | -0.008(6) | 0.030(6) |
| C(4) | 0.091(10) | 0.115(10) | 0.084(8) | -0.037(7) | 0.037(8) | 0.020(8) |
| C(5) | 0.046(5) | 0.083(7) | 0.068(6) | 0.029(5) | 0.032(5) | 0.030(5) |
| C(6) | 0.048(6) | 0.075(7) | 0.103(8) | 0.042(6) | 0.024(6) | 0.027(5) |
| C(10) | 0.029(4) | 0.046(4) | 0.028(4) | 0.006(3) | 0.001(4) | 0.018(4) |
| C(11) | 0.035(5) | 0.060(5) | 0.038(4) | 0.011(4) | -0.004(4) | 0.009(4) |
| C(12) | 0.054(6) | 0.060(5) | 0.038(5) | 0.015(4) | -0.004(5) | 0.010(5) |
| C(13) | 0.044(5) | 0.044(4) | 0.038(4) | 0.003(4) | -0.018(4) | 0.009(4) |
| C(14) | 0.041(5) | 0.038(4) | 0.050(5) | 0.003(4) | -0.013(4) | 0.005(4) |
| C(15) | 0.036(5) | 0.029(4) | 0.042(4) | 0.003(3) | -0.005(4) | 0.006(4) |
| C(16) | 0.043(6) | 0.110(9) | 0.070(7) | 0.040(6) | -0.009(6) | -0.015(6) |
| C(17) | 0.055(6) | 0.052(5) | 0.050(5) | 0.014(4) | 0.000(5) | 0.007(5) |
| C(18) | 0.074(8) | 0.067(6) | 0.056(6) | 0.016(5) | -0.019(6) | -0.005(6) |
| C(20) | 0.025(4) | 0.040(4) | 0.043(4) | 0.010(4) | 0.005(4) | 0.012(4) |
| C(21) | 0.032(4) | 0.038(4) | 0.041(4) | 0.006(3) | 0.005(4) | 0.009(4) |
| C(22) | 0.039(5) | 0.040(4) | 0.054(5) | 0.018(4) | 0.015(4) | 0.010(4) |
| C(23) | 0.025(4) | 0.043(4) | 0.053(5) | 0.003(4) | 0.010(4) | 0.005(4) |
| C(24) | 0.033(5) | 0.047(4) | 0.035(4) | 0.001(4) | 0.000(4) | 0.005(4) |
| C(25) | 0.027(4) | 0.042(4) | 0.036(4) | 0.006(3) | 0.009(4) | 0.007(4) |
| C(26) | 0.047(6) | 0.062(5) | 0.051(5) | 0.021(4) | -0.008(5) | 0.008(5) |
| C(27) | 0.043(5) | 0.072(6) | 0.048(5) | 0.019(5) | 0.003(5) | 0.012(5) |
| C(28) | 0.040(5) | 0.046(5) | 0.073(6) | 0.004(4) | -0.001(5) | 0.000(5) |
| C(30) | 0.034(5) | 0.042(4) | 0.041(4) | 0.011(4) | 0.014(4) | 0.002(4) |
| C(31) | 0.045(5) | 0.040(4) | 0.039(4) | 0.010(3) | 0.011(4) | 0.011(4) |
| C(32) | 0.044(5) | 0.037(4) | 0.051(5) | 0.007(4) | 0.011(4) | 0.011(4) |
| C(33) | 0.046(5) | 0.047(5) | 0.064(6) | 0.022(4) | 0.016(5) | 0.020(4) |
| C(34) | 0.041(5) | 0.043(5) | 0.064(6) | 0.022(4) | 0.001(5) | 0.006(4) |
| C(35) | 0.030(4) | 0.049(5) | 0.049(5) | 0.021(4) | 0.009(4) | 0.012(4) |
| C(36) | 0.077(7) | 0.064(6) | 0.043(5) | -0.001(4) | -0.006(5) | 0.028(6) |
| C(37) | 0.066(7) | 0.067(6) | 0.050(5) | 0.012(4) | -0.005(5) | 0.027(5) |
| C(38) | 0.102(9) | 0.062(6) | 0.105(8) | 0.027(6) | 0.021(7) | 0.048(7) |
| C(40) | 0.027(5) | 0.076(6) | 0.061(6) | 0.020(5) | 0.013(4) | 0.014(5) |
| C(41) | 0.050(6) | 0.085(7) | 0.044(5) | 0.022(5) | 0.016(5) | 0.026(6) |
| C(42) | 0.052(6) | 0.058(5) | 0.045(5) | 0.016(4) | 0.017(4) | 0.022(5) |
| C(43) | 0.043(5) | 0.047(5) | 0.034(4) | 0.007(4) | 0.013(4) | 0.012(4) |
| C(44) | 0.028(4) | 0.044(4) | 0.031(4) | 0.012(3) | 0.000(4) | 0.010(4) |
| C(45) | 0.043(5) | 0.050(5) | 0.037(4) | 0.011(4) | 0.008(4) | 0.008(4) |
| C(46) | 0.070(7) | 0.115(9) | 0.068(6) | 0.013(6) | 0.028(6) | 0.052(7) |
| C(47) | 0.049(6) | 0.064(6) | 0.071(6) | -0.003(5) | 0.005(5) | -0.002(5) |
| C(48) | 0.055(6) | 0.050(5) | 0.038(4) | 0.004(4) | 0.008(4) | 0.005(5) |

Kristallstruktur von 4:

Tabelle 7: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 4.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|------|--------------|-------------|--------------|-----------|-----------|
| V1 | -0.09476(12) | 0.72264(12) | -0.19287(9) | 0.0461(5) | 1 |
| V2 | 0.40528(12) | 1.22275(12) | -0.30712(9) | 0.0464(5) | 1 |
| Si1 | -0.0096(2) | 0.7897(2) | -0.34399(14) | 0.0560(8) | 1 |
| Si2 | 0.4905(2) | 1.2896(2) | -0.15599(15) | 0.0572(8) | 1 |
| N1 | -0.0611(6) | 0.7377(6) | -0.2699(4) | 0.051(2) | 1 |
| N2 | 0.4397(5) | 1.2372(5) | -0.2300(4) | 0.052(2) | 1 |
| C1 | 0.1028(8) | 0.8557(8) | -0.3160(5) | 0.062(3) | 1 |
| C2 | 0.1418(9) | 0.9284(8) | -0.3638(6) | 0.080(4) | 1 |
| C3 | 0.1984(8) | 0.7822(10) | -0.2903(7) | 0.084(4) | 1 |
| C4 | 0.0367(8) | 0.6864(9) | -0.4025(6) | 0.074(3) | 1 |
| C5 | 0.1090(9) | 0.7094(11) | -0.4603(6) | 0.095(4) | 1 |
| C6 | -0.0502(9) | 0.6295(10) | -0.4288(6) | 0.092(4) | 1 |
| C7 | -0.1191(8) | 0.8822(8) | -0.3792(6) | 0.065(3) | 1 |
| C8 | -0.2310(8) | 0.8554(9) | -0.3702(6) | 0.081(4) | 1 |
| C9 | -0.1058(10) | 0.9117(11) | -0.4518(7) | 0.099(4) | 1 |
| C10 | -0.0549(7) | 0.5762(7) | -0.1654(5) | 0.049(3) | 1 |
| C11 | -0.0021(7) | 0.4980(7) | -0.2038(6) | 0.056(3) | 1 |
| C12 | -0.0026(9) | 0.4002(8) | -0.1780(7) | 0.069(3) | 1 |
| C13 | -0.0423(8) | 0.3828(8) | -0.1167(7) | 0.063(3) | 1 |
| C14 | -0.0876(8) | 0.4609(8) | -0.0783(5) | 0.058(3) | 1 |
| C15 | -0.0911(7) | 0.5600(7) | -0.1022(5) | 0.049(3) | 1 |
| C16 | 0.0513(11) | 0.5104(9) | -0.2681(7) | 0.093(4) | 1 |
| C17 | -0.1385(7) | 0.6385(7) | -0.0546(5) | 0.053(3) | 1 |
| C18 | -0.0391(11) | 0.2746(8) | -0.0940(7) | 0.098(4) | 1 |
| C20 | -0.2608(7) | 0.7359(7) | -0.1911(5) | 0.045(2) | 1 |
| C21 | -0.3110(7) | 0.6718(7) | -0.2296(5) | 0.050(3) | 1 |
| C22 | -0.4200(7) | 0.6602(7) | -0.2192(5) | 0.052(3) | 1 |
| C23 | -0.4780(6) | 0.7155(7) | -0.1704(5) | 0.050(3) | 1 |
| C24 | -0.4291(7) | 0.7791(7) | -0.1318(5) | 0.055(3) | 1 |
| C25 | -0.3205(7) | 0.7924(7) | -0.1412(5) | 0.047(2) | 1 |
| C26 | -0.2554(8) | 0.6083(8) | -0.2846(5) | 0.066(3) | 1 |
| C27 | -0.2813(7) | 0.8634(7) | -0.0943(5) | 0.056(3) | 1 |
| C28 | -0.5937(8) | 0.7023(9) | -0.1571(7) | 0.082(4) | 1 |
| C30 | -0.0060(7) | 0.8226(8) | -0.1476(5) | 0.052(3) | 1 |
| C31 | 0.0825(7) | 0.7904(7) | -0.1056(5) | 0.048(2) | 1 |
| C32 | 0.1330(7) | 0.8610(8) | -0.0716(5) | 0.058(3) | 1 |
| C33 | 0.0961(8) | 0.9622(8) | -0.0753(5) | 0.059(3) | 1 |
| C34 | -0.0395(7) | 0.9239(7) | -0.1536(5) | 0.047(2) | 1 |
| C35 | 0.0122(7) | 0.9904(7) | -0.1184(5) | 0.054(3) | 1 |
| C36 | 0.1338(8) | 0.6839(8) | -0.1000(6) | 0.066(3) | 1 |
| C37 | -0.1283(7) | 0.9658(7) | -0.2007(5) | 0.055(3) | 1 |
| C38 | 0.1512(9) | 1.0356(8) | -0.0373(6) | 0.077(4) | 1 |
| C40 | 0.3825(8) | 1.3841(8) | -0.1214(5) | 0.067(3) | 1 |
| C41 | 0.3961(9) | 1.4118(10) | -0.0475(6) | 0.088(4) | 1 |
| C42 | 0.2684(8) | 1.3555(10) | -0.1309(6) | 0.085(4) | 1 |
| C43 | 0.5387(8) | 1.1877(9) | -0.0975(5) | 0.073(3) | 1 |
| C44 | 0.6076(10) | 1.2106(10) | -0.0401(6) | 0.093(4) | 1 |
| C45 | 0.4471(9) | 1.1277(11) | -0.0713(7) | 0.093(4) | 1 |
| C46 | 0.6050(8) | 1.3561(8) | -0.1847(5) | 0.059(3) | 1 |
| C47 | 0.6964(9) | 1.2840(10) | -0.2095(7) | 0.088(4) | 1 |
| C48 | 0.6401(9) | 1.4284(9) | -0.1357(6) | 0.082(4) | 1 |
| C50 | 0.4459(7) | 1.0770(7) | -0.3344(5) | 0.048(2) | 1 |
| C51 | 0.4090(7) | 1.0591(7) | -0.3975(5) | 0.049(3) | 1 |
| C52 | 0.4134(7) | 0.9600(7) | -0.4210(6) | 0.059(3) | 1 |
| C53 | 0.4582(8) | 0.8817(7) | -0.3837(7) | 0.063(3) | 1 |
| C54 | 0.4986(8) | 0.9013(8) | -0.3211(6) | 0.064(3) | 1 |
| C55 | 0.4967(8) | 0.9976(7) | -0.2965(6) | 0.057(3) | 1 |
| C56 | 0.3609(8) | 1.1396(7) | -0.4444(5) | 0.057(3) | 1 |
| C57 | 0.5497(11) | 1.0104(9) | -0.2323(6) | 0.088(4) | 1 |
| C58 | 0.4610(11) | 0.7757(8) | -0.4057(8) | 0.099(5) | 1 |
| C60 | 0.4953(7) | 1.3218(7) | -0.3533(5) | 0.048(2) | 1 |
| C61 | 0.5837(7) | 1.2886(7) | -0.3937(5) | 0.051(3) | 1 |

| | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|----------|---|
| C62 | 0.6332(8) | 1.3622(8) | -0.4278(5) | 0.061(3) | 1 |
| C63 | 0.5962(8) | 1.4622(8) | -0.4246(5) | 0.060(3) | 1 |
| C64 | 0.5134(8) | 1.4909(7) | -0.3822(5) | 0.058(3) | 1 |
| C65 | 0.4594(7) | 1.4241(7) | -0.3463(5) | 0.049(2) | 1 |
| C66 | 0.6334(8) | 1.1838(7) | -0.4005(6) | 0.067(3) | 1 |
| C67 | 0.3719(7) | 1.4659(7) | -0.2998(5) | 0.056(3) | 1 |
| C68 | 0.6521(9) | 1.5349(8) | -0.4628(6) | 0.079(4) | 1 |
| C70 | 0.2387(6) | 1.2365(6) | -0.3094(4) | 0.040(2) | 1 |
| C71 | 0.1880(7) | 1.1707(7) | -0.2701(5) | 0.054(3) | 1 |
| C72 | 0.0813(7) | 1.1618(7) | -0.2808(5) | 0.054(3) | 1 |
| C73 | 0.0218(7) | 1.2146(7) | -0.3293(6) | 0.052(3) | 1 |
| C74 | 0.0704(7) | 1.2792(7) | -0.3671(5) | 0.054(3) | 1 |
| C75 | 0.1787(7) | 1.2909(7) | -0.3587(5) | 0.045(2) | 1 |
| C76 | 0.2441(8) | 1.1071(8) | -0.2156(6) | 0.066(3) | 1 |
| C77 | 0.2205(7) | 1.3634(8) | -0.4050(5) | 0.059(3) | 1 |
| C78 | -0.0942(8) | 1.2012(10) | -0.3425(6) | 0.087(4) | 1 |

Tabelle 8: Anisotrope Auslenkungsparameter von 4.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| V1 | 0.0484(9) | 0.0412(10) | 0.0494(13) | -0.0018(8) | 0.0058(7) | -0.0082(8) |
| V2 | 0.0500(9) | 0.0415(10) | 0.0486(12) | -0.0007(8) | -0.0023(7) | -0.0101(8) |
| Si1 | 0.0541(16) | 0.073(2) | 0.044(2) | -0.0029(15) | 0.0053(13) | -0.0202(15) |
| Si2 | 0.0552(16) | 0.076(2) | 0.044(2) | 0.0005(15) | -0.0026(13) | -0.0223(15) |
| N1 | 0.059(5) | 0.057(5) | 0.034(5) | -0.003(4) | -0.004(3) | -0.002(4) |
| N2 | 0.044(4) | 0.048(5) | 0.065(6) | 0.010(4) | 0.002(4) | -0.010(4) |
| C1 | 0.076(7) | 0.065(7) | 0.049(8) | 0.003(6) | 0.025(5) | -0.022(6) |
| C2 | 0.077(7) | 0.068(8) | 0.100(11) | -0.005(7) | 0.011(6) | -0.028(6) |
| C3 | 0.065(7) | 0.101(10) | 0.092(11) | 0.012(8) | -0.012(6) | -0.031(7) |
| C4 | 0.072(7) | 0.100(9) | 0.055(8) | -0.009(7) | 0.022(6) | -0.029(7) |
| C5 | 0.085(8) | 0.126(12) | 0.081(10) | -0.021(8) | 0.029(7) | -0.035(8) |
| C6 | 0.075(8) | 0.118(11) | 0.091(11) | -0.051(8) | 0.028(6) | -0.040(8) |
| C7 | 0.077(7) | 0.070(7) | 0.056(9) | 0.018(6) | 0.007(5) | -0.037(6) |
| C8 | 0.055(6) | 0.099(10) | 0.089(10) | 0.023(7) | 0.000(6) | -0.013(6) |
| C9 | 0.084(9) | 0.132(12) | 0.085(12) | 0.032(9) | -0.015(7) | -0.027(8) |
| C10 | 0.049(5) | 0.048(6) | 0.055(8) | 0.002(5) | 0.003(5) | -0.020(5) |
| C11 | 0.057(6) | 0.042(6) | 0.065(8) | -0.005(6) | 0.006(5) | 0.002(5) |
| C12 | 0.075(7) | 0.040(7) | 0.085(10) | -0.010(6) | -0.020(7) | 0.012(5) |
| C13 | 0.067(7) | 0.049(7) | 0.076(10) | 0.018(6) | -0.016(6) | -0.019(6) |
| C14 | 0.064(6) | 0.054(7) | 0.058(8) | 0.003(6) | -0.002(5) | -0.016(5) |
| C15 | 0.044(5) | 0.041(6) | 0.063(8) | 0.011(5) | -0.003(5) | -0.012(4) |
| C16 | 0.115(10) | 0.063(8) | 0.094(11) | -0.019(7) | 0.033(8) | 0.010(7) |
| C17 | 0.063(6) | 0.052(6) | 0.044(7) | -0.003(5) | 0.008(5) | -0.006(5) |
| C18 | 0.131(11) | 0.037(7) | 0.124(13) | 0.010(7) | -0.032(9) | -0.004(7) |
| C20 | 0.047(5) | 0.047(6) | 0.042(7) | -0.001(5) | 0.001(4) | -0.011(5) |
| C21 | 0.055(6) | 0.047(6) | 0.052(7) | 0.007(5) | 0.006(5) | -0.019(5) |
| C22 | 0.053(6) | 0.048(6) | 0.060(8) | -0.001(5) | -0.005(5) | -0.028(5) |
| C23 | 0.030(5) | 0.048(6) | 0.075(8) | 0.004(6) | -0.009(5) | -0.011(4) |
| C24 | 0.050(6) | 0.055(6) | 0.060(8) | 0.001(5) | 0.004(5) | -0.008(5) |
| C25 | 0.050(5) | 0.049(6) | 0.046(7) | -0.001(5) | -0.006(5) | -0.018(5) |
| C26 | 0.064(6) | 0.075(8) | 0.061(8) | -0.021(6) | 0.007(5) | -0.020(6) |
| C27 | 0.051(6) | 0.061(7) | 0.057(8) | -0.006(5) | 0.009(5) | -0.015(5) |
| C28 | 0.055(6) | 0.079(8) | 0.116(11) | 0.004(7) | 0.001(6) | -0.026(6) |
| C30 | 0.054(6) | 0.061(7) | 0.038(7) | 0.013(5) | 0.011(4) | 0.005(5) |
| C31 | 0.041(5) | 0.052(6) | 0.049(7) | 0.005(5) | -0.002(4) | -0.004(5) |
| C32 | 0.052(6) | 0.062(7) | 0.062(8) | 0.015(6) | -0.012(5) | -0.011(5) |
| C33 | 0.060(6) | 0.064(8) | 0.055(8) | -0.002(6) | -0.002(5) | -0.014(6) |
| C34 | 0.053(6) | 0.047(6) | 0.040(7) | 0.012(5) | 0.001(4) | -0.007(5) |
| C35 | 0.060(6) | 0.042(6) | 0.061(8) | 0.004(5) | -0.007(5) | -0.014(5) |
| C36 | 0.054(6) | 0.074(8) | 0.069(9) | 0.009(6) | -0.004(5) | -0.007(5) |
| C37 | 0.061(6) | 0.040(6) | 0.063(8) | 0.008(5) | -0.004(5) | -0.009(5) |
| C38 | 0.082(8) | 0.068(7) | 0.090(10) | 0.003(6) | -0.023(6) | -0.041(6) |
| C40 | 0.074(7) | 0.077(8) | 0.057(8) | -0.012(6) | 0.009(5) | -0.037(6) |
| C41 | 0.089(8) | 0.116(11) | 0.067(9) | -0.037(8) | 0.016(6) | -0.041(8) |
| C42 | 0.055(7) | 0.118(11) | 0.080(10) | -0.028(8) | 0.000(6) | -0.006(7) |
| C43 | 0.063(7) | 0.112(10) | 0.047(8) | 0.000(7) | -0.009(5) | -0.026(7) |
| C44 | 0.090(9) | 0.114(11) | 0.079(10) | 0.022(8) | -0.022(7) | -0.022(8) |

| | | | | | | |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C45 | 0.080(8) | 0.124(11) | 0.083(11) | 0.032(8) | -0.010(7) | -0.043(8) |
| C46 | 0.059(6) | 0.061(7) | 0.057(8) | -0.002(6) | -0.007(5) | -0.010(5) |
| C47 | 0.065(7) | 0.099(10) | 0.108(11) | -0.007(8) | 0.021(7) | -0.041(7) |
| C48 | 0.074(7) | 0.099(9) | 0.084(10) | 0.012(7) | -0.013(6) | -0.044(7) |
| C50 | 0.052(5) | 0.038(6) | 0.055(8) | 0.003(5) | -0.005(5) | -0.006(4) |
| C51 | 0.044(5) | 0.045(6) | 0.058(8) | -0.006(5) | 0.007(5) | -0.007(4) |
| C52 | 0.046(5) | 0.044(6) | 0.083(9) | -0.010(6) | 0.007(5) | 0.003(5) |
| C53 | 0.058(6) | 0.035(6) | 0.095(10) | -0.022(6) | 0.012(6) | -0.002(5) |
| C54 | 0.067(7) | 0.041(6) | 0.082(10) | 0.008(6) | 0.020(6) | 0.003(5) |
| C55 | 0.063(6) | 0.044(7) | 0.061(8) | 0.004(6) | 0.007(5) | 0.005(5) |
| C56 | 0.077(7) | 0.052(6) | 0.046(7) | 0.003(5) | 0.004(5) | -0.019(5) |
| C57 | 0.117(10) | 0.063(8) | 0.078(11) | 0.016(7) | -0.024(8) | 0.013(7) |
| C58 | 0.118(10) | 0.043(7) | 0.140(13) | -0.021(7) | 0.036(9) | -0.021(7) |
| C60 | 0.045(5) | 0.048(6) | 0.048(7) | -0.006(5) | -0.001(4) | 0.003(4) |
| C61 | 0.042(5) | 0.054(6) | 0.057(7) | -0.015(5) | 0.001(5) | -0.007(5) |
| C62 | 0.051(6) | 0.059(7) | 0.076(9) | -0.007(6) | 0.003(5) | -0.018(5) |
| C63 | 0.072(7) | 0.063(8) | 0.050(8) | -0.002(6) | 0.008(5) | -0.023(6) |
| C64 | 0.071(7) | 0.050(6) | 0.056(8) | 0.000(5) | 0.007(6) | -0.019(5) |
| C65 | 0.041(5) | 0.046(6) | 0.057(7) | -0.010(5) | -0.004(4) | 0.000(4) |
| C66 | 0.060(6) | 0.050(7) | 0.088(9) | -0.010(6) | 0.012(6) | 0.004(5) |
| C67 | 0.054(6) | 0.050(6) | 0.063(8) | -0.009(5) | 0.007(5) | -0.006(5) |
| C68 | 0.081(8) | 0.072(8) | 0.093(10) | 0.009(7) | 0.023(6) | -0.040(6) |
| C70 | 0.046(5) | 0.045(5) | 0.029(6) | 0.002(4) | 0.004(4) | -0.012(4) |
| C71 | 0.062(6) | 0.045(6) | 0.058(8) | -0.007(5) | -0.002(5) | -0.017(5) |
| C72 | 0.055(6) | 0.045(6) | 0.066(8) | 0.000(5) | 0.004(5) | -0.024(5) |
| C73 | 0.036(5) | 0.049(6) | 0.074(8) | -0.006(6) | 0.005(5) | -0.009(5) |
| C74 | 0.054(6) | 0.046(6) | 0.061(8) | 0.000(5) | -0.001(5) | -0.007(5) |
| C75 | 0.047(5) | 0.040(5) | 0.050(7) | -0.004(5) | 0.005(4) | -0.012(4) |
| C76 | 0.062(6) | 0.074(8) | 0.064(9) | 0.017(6) | -0.004(5) | -0.020(6) |
| C77 | 0.053(6) | 0.069(7) | 0.058(8) | 0.014(6) | -0.003(5) | -0.018(5) |
| C78 | 0.054(7) | 0.116(10) | 0.099(11) | 0.008(8) | 0.000(6) | -0.039(7) |

Kristallstruktur von 5:

Tabelle 9: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 5.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|------------|------------|-------------|-------------|
| V(1) | 0.12412(7) | 0.32998(6) | 0.25602(5) | 0.0365(2) |
| Ge(1) | 0.30955(4) | 0.41450(4) | 0.11788(4) | 0.03594(15) |
| N(1) | 0.2077(3) | 0.3673(3) | 0.1897(2) | 0.0326(8) |
| C(1) | 0.1714(4) | 0.4887(4) | 0.3667(3) | 0.0365(10) |
| C(2) | 0.0792(4) | 0.5173(4) | 0.3854(3) | 0.0400(11) |
| C(3) | 0.1162(5) | 0.6265(5) | 0.4571(4) | 0.0481(12) |
| C(4) | 0.2406(5) | 0.7088(4) | 0.5149(4) | 0.0499(12) |
| C(5) | 0.3325(4) | 0.6802(4) | 0.4993(3) | 0.0466(12) |
| C(6) | 0.3005(4) | 0.5725(4) | 0.4273(3) | 0.0391(11) |
| C(7) | -0.0615(4) | 0.4318(5) | 0.3298(4) | 0.0552(13) |
| C(8) | 0.4083(4) | 0.5486(4) | 0.4200(3) | 0.0476(12) |
| C(9) | 0.2768(6) | 0.8263(5) | 0.5958(5) | 0.0766(17) |
| C(10) | -0.0595(4) | 0.2367(4) | 0.1410(3) | 0.0398(11) |
| C(11) | -0.1443(4) | 0.1277(4) | 0.1335(4) | 0.0433(11) |
| C(12) | -0.2606(4) | 0.0591(4) | 0.0494(3) | 0.0439(11) |
| C(13) | -0.3016(4) | 0.0937(4) | -0.0279(3) | 0.0461(12) |
| C(14) | -0.2215(4) | 0.2023(4) | -0.0171(3) | 0.0426(11) |
| C(15) | -0.1030(4) | 0.2749(4) | 0.0654(3) | 0.0400(11) |
| C(16) | -0.1129(5) | 0.0804(5) | 0.2143(4) | 0.0600(14) |
| C(17) | -0.0288(4) | 0.3952(4) | 0.0727(4) | 0.0510(12) |
| C(18) | -0.4267(4) | 0.0174(4) | -0.1170(4) | 0.0566(13) |
| C(20) | 0.1937(4) | 0.2315(4) | 0.3101(3) | 0.0360(10) |
| C(21) | 0.2316(4) | 0.2482(4) | 0.4175(3) | 0.0422(11) |
| C(22) | 0.2824(4) | 0.1836(4) | 0.4515(4) | 0.0482(12) |
| C(23) | 0.2969(5) | 0.0999(4) | 0.3843(4) | 0.0539(13) |
| C(24) | 0.2547(4) | 0.0797(4) | 0.2792(4) | 0.0464(12) |
| C(25) | 0.2036(4) | 0.1428(4) | 0.2419(3) | 0.0398(11) |
| C(26) | 0.2185(5) | 0.3355(4) | 0.4991(4) | 0.0570(14) |
| C(27) | 0.1559(5) | 0.1102(4) | 0.1244(3) | 0.0512(12) |
| C(28) | 0.3524(6) | 0.0300(5) | 0.4226(5) | 0.0754(17) |
| C(30) | 0.4034(5) | 0.5823(4) | 0.1820(3) | 0.0453(12) |
| C(31) | 0.5287(5) | 0.6379(5) | 0.1945(4) | 0.0573(14) |
| C(32) | 0.5981(7) | 0.7567(6) | 0.2391(5) | 0.083(2) |
| C(33) | 0.5443(9) | 0.8195(6) | 0.2725(5) | 0.095(2) |
| C(34) | 0.4190(8) | 0.7681(6) | 0.2616(5) | 0.088(2) |
| C(35) | 0.3496(6) | 0.6488(5) | 0.2159(4) | 0.0624(14) |
| C(40) | 0.2004(4) | 0.3603(4) | -0.0283(3) | 0.0386(11) |
| C(41) | 0.0920(6) | 0.2571(5) | -0.0808(4) | 0.0740(17) |
| C(42) | 0.0152(7) | 0.2245(6) | -0.1826(5) | 0.108(3) |
| C(43) | 0.0487(7) | 0.2970(6) | -0.2318(4) | 0.090(2) |
| C(44) | 0.1566(6) | 0.3977(6) | -0.1820(4) | 0.0688(16) |
| C(45) | 0.2330(5) | 0.4323(4) | -0.0796(4) | 0.0528(13) |
| C(50) | 0.4283(4) | 0.3541(4) | 0.1302(3) | 0.0387(10) |
| C(51) | 0.5015(4) | 0.3629(4) | 0.2255(4) | 0.0506(12) |
| C(52) | 0.5916(5) | 0.3269(5) | 0.2316(4) | 0.0565(13) |
| C(53) | 0.6125(4) | 0.2823(4) | 0.1448(4) | 0.0517(13) |
| C(54) | 0.5406(4) | 0.2714(4) | 0.0494(4) | 0.0509(12) |
| C(55) | 0.4502(4) | 0.3073(4) | 0.0426(4) | 0.0461(12) |
| C(61) | -0.0393(9) | 0.0666(8) | -0.4735(9) | 0.119(3) |
| C(60) | 0.1077(12) | 0.0024(10) | -0.4230(9) | 0.147(4) |
| O(1) | 0.0408(11) | 0.0504(12) | -0.3965(11) | 0.292(6) |

Tabelle 10: Anisotrope Auslenkungsparameter von 5.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| V(1) | 0.0347(4) | 0.0370(5) | 0.0403(4) | 0.0164(4) | 0.0180(4) | 0.0170(4) |
| Ge(1) | 0.0334(3) | 0.0338(3) | 0.0396(3) | 0.0147(2) | 0.0163(2) | 0.0141(2) |
| N(1) | 0.0286(18) | 0.027(2) | 0.0324(17) | 0.0085(16) | 0.0084(15) | 0.0084(17) |
| C(1) | 0.040(3) | 0.032(3) | 0.034(2) | 0.011(2) | 0.011(2) | 0.018(2) |
| C(2) | 0.041(3) | 0.048(3) | 0.034(2) | 0.021(2) | 0.015(2) | 0.021(3) |
| C(3) | 0.065(3) | 0.059(4) | 0.044(3) | 0.026(3) | 0.029(3) | 0.044(3) |
| C(4) | 0.069(4) | 0.041(3) | 0.043(3) | 0.015(3) | 0.027(3) | 0.028(3) |
| C(5) | 0.042(3) | 0.044(3) | 0.040(3) | 0.016(2) | 0.013(2) | 0.010(3) |
| C(6) | 0.045(3) | 0.045(3) | 0.039(2) | 0.020(2) | 0.021(2) | 0.027(3) |
| C(7) | 0.047(3) | 0.073(4) | 0.043(3) | 0.020(3) | 0.014(2) | 0.031(3) |
| C(8) | 0.036(3) | 0.047(3) | 0.046(3) | 0.011(2) | 0.009(2) | 0.017(3) |
| C(9) | 0.096(5) | 0.050(4) | 0.081(4) | 0.015(3) | 0.042(4) | 0.037(4) |
| C(10) | 0.036(2) | 0.043(3) | 0.040(2) | 0.016(2) | 0.017(2) | 0.018(2) |
| C(11) | 0.036(3) | 0.044(3) | 0.053(3) | 0.022(3) | 0.023(2) | 0.018(3) |
| C(12) | 0.041(3) | 0.036(3) | 0.051(3) | 0.015(2) | 0.020(2) | 0.016(3) |
| C(13) | 0.036(3) | 0.049(4) | 0.043(3) | 0.006(2) | 0.014(2) | 0.020(3) |
| C(14) | 0.042(3) | 0.046(3) | 0.042(3) | 0.016(2) | 0.017(2) | 0.024(3) |
| C(15) | 0.034(2) | 0.045(3) | 0.041(2) | 0.016(2) | 0.016(2) | 0.019(2) |
| C(16) | 0.050(3) | 0.055(4) | 0.077(4) | 0.039(3) | 0.026(3) | 0.018(3) |
| C(17) | 0.047(3) | 0.054(4) | 0.057(3) | 0.031(3) | 0.019(2) | 0.025(3) |
| C(18) | 0.045(3) | 0.050(4) | 0.053(3) | 0.009(3) | 0.011(2) | 0.015(3) |
| C(20) | 0.028(2) | 0.033(3) | 0.040(2) | 0.012(2) | 0.012(2) | 0.010(2) |
| C(21) | 0.042(3) | 0.034(3) | 0.046(3) | 0.014(2) | 0.018(2) | 0.015(2) |
| C(22) | 0.049(3) | 0.047(3) | 0.046(3) | 0.021(3) | 0.016(2) | 0.020(3) |
| C(23) | 0.059(3) | 0.049(4) | 0.064(3) | 0.028(3) | 0.026(3) | 0.030(3) |
| C(24) | 0.049(3) | 0.036(3) | 0.058(3) | 0.015(2) | 0.029(3) | 0.022(3) |
| C(25) | 0.033(2) | 0.032(3) | 0.049(3) | 0.014(2) | 0.019(2) | 0.011(2) |
| C(26) | 0.082(4) | 0.052(4) | 0.048(3) | 0.023(3) | 0.032(3) | 0.037(3) |
| C(27) | 0.057(3) | 0.041(3) | 0.046(3) | 0.008(2) | 0.023(2) | 0.021(3) |
| C(28) | 0.092(5) | 0.075(5) | 0.085(4) | 0.045(4) | 0.034(4) | 0.056(4) |
| C(30) | 0.056(3) | 0.034(3) | 0.039(3) | 0.016(2) | 0.013(2) | 0.017(3) |
| C(31) | 0.054(3) | 0.040(4) | 0.047(3) | 0.014(3) | 0.010(3) | 0.001(3) |
| C(32) | 0.075(4) | 0.060(5) | 0.058(4) | 0.022(4) | 0.004(3) | -0.005(4) |
| C(33) | 0.120(7) | 0.036(5) | 0.062(4) | 0.012(4) | -0.007(4) | 0.006(5) |
| C(34) | 0.129(7) | 0.057(5) | 0.070(4) | 0.018(4) | 0.020(4) | 0.055(5) |
| C(35) | 0.072(4) | 0.043(4) | 0.062(3) | 0.018(3) | 0.019(3) | 0.026(3) |
| C(40) | 0.043(3) | 0.037(3) | 0.035(2) | 0.013(2) | 0.017(2) | 0.018(3) |
| C(41) | 0.091(4) | 0.046(4) | 0.039(3) | 0.014(3) | 0.012(3) | 0.001(4) |
| C(42) | 0.117(6) | 0.075(6) | 0.044(4) | 0.012(4) | -0.004(4) | -0.006(5) |
| C(43) | 0.116(6) | 0.077(5) | 0.038(3) | 0.020(4) | 0.000(4) | 0.029(5) |
| C(44) | 0.098(5) | 0.065(5) | 0.058(4) | 0.037(3) | 0.030(4) | 0.045(4) |
| C(45) | 0.058(3) | 0.046(4) | 0.056(3) | 0.024(3) | 0.023(3) | 0.023(3) |
| C(50) | 0.034(2) | 0.040(3) | 0.046(3) | 0.021(2) | 0.019(2) | 0.016(2) |
| C(51) | 0.047(3) | 0.062(4) | 0.048(3) | 0.019(3) | 0.024(2) | 0.030(3) |
| C(52) | 0.050(3) | 0.067(4) | 0.057(3) | 0.025(3) | 0.019(3) | 0.035(3) |
| C(53) | 0.040(3) | 0.056(4) | 0.068(3) | 0.025(3) | 0.026(3) | 0.029(3) |
| C(54) | 0.049(3) | 0.052(4) | 0.058(3) | 0.019(3) | 0.030(3) | 0.027(3) |
| C(55) | 0.045(3) | 0.047(3) | 0.048(3) | 0.022(2) | 0.023(2) | 0.020(3) |
| C(61) | 0.110(7) | 0.108(8) | 0.121(7) | 0.036(6) | 0.040(6) | 0.047(6) |
| C(60) | 0.204(12) | 0.153(10) | 0.151(11) | 0.082(9) | 0.107(10) | 0.111(10) |
| O(1) | 0.209(10) | 0.333(15) | 0.406(16) | 0.164(13) | 0.108(11) | 0.198(11) |

Kristallstruktur von 6:

Tabelle 11: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 6.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-----------|
| V(1) | 0.77108(4) | 0.20172(5) | 0.52819(4) | 0.02800(19) | 1 |
| N(1A) | 0.8435(7) | 0.1663(8) | 0.6547(6) | 0.056(2) | 0.50 |
| N(1B) | 0.8749(6) | 0.1168(7) | 0.6188(5) | 0.0357(17) | 0.50 |
| N(2) | 0.8978(2) | 0.1077(3) | 0.7007(2) | 0.0469(8) | 1 |
| N(3A) | 0.9608(11) | 0.0621(18) | 0.7517(13) | 0.104(6) | 0.50 |
| N(3B) | 0.9147(9) | 0.0857(15) | 0.7755(9) | 0.061(3) | 0.50 |
| C(1) | 0.5934(2) | 0.2079(3) | 0.5305(2) | 0.0370(8) | 1 |
| C(2) | 0.6198(3) | 0.1302(4) | 0.4541(2) | 0.0373(8) | 1 |
| C(3) | 0.6732(2) | 0.0181(3) | 0.4872(2) | 0.0336(8) | 1 |
| C(4) | 0.6781(2) | 0.0243(3) | 0.5841(2) | 0.0317(7) | 1 |
| C(5) | 0.6308(3) | 0.1434(3) | 0.6114(2) | 0.0349(8) | 1 |
| C(6) | 0.5270(3) | 0.3280(4) | 0.5294(3) | 0.0593(12) | 1 |
| C(7) | 0.5775(3) | 0.1442(4) | 0.3566(3) | 0.0589(11) | 1 |
| C(8) | 0.7076(3) | -0.0934(4) | 0.4288(3) | 0.0524(10) | 1 |
| C(9) | 0.7182(3) | -0.0820(3) | 0.6465(2) | 0.0410(9) | 1 |
| C(10) | 0.6179(3) | 0.1888(4) | 0.7084(3) | 0.0536(11) | 1 |
| C(11) | 0.8109(3) | 0.4199(3) | 0.5054(2) | 0.0391(8) | 1 |
| C(12) | 0.7803(3) | 0.3675(4) | 0.4202(2) | 0.0475(10) | 1 |
| C(13) | 0.8503(3) | 0.2697(4) | 0.3971(2) | 0.0517(11) | 1 |
| C(14) | 0.9271(3) | 0.2618(4) | 0.4686(3) | 0.0457(10) | 1 |
| C(15) | 0.9030(3) | 0.3577(3) | 0.5355(2) | 0.0345(8) | 1 |
| C(16) | 0.7624(4) | 0.5340(4) | 0.5534(3) | 0.0711(14) | 1 |
| C(17) | 0.6992(4) | 0.4307(5) | 0.3561(3) | 0.0876(18) | 1 |
| C(18) | 0.8517(5) | 0.1946(6) | 0.3074(3) | 0.098(2) | 1 |
| C(19) | 1.0213(3) | 0.1785(5) | 0.4706(5) | 0.094(2) | 1 |
| C(20) | 0.9676(3) | 0.3938(4) | 0.6195(3) | 0.0593(12) | 1 |

Tabelle 12: Anisotrope Auslenkungsparameter von 6.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| V(1) | 0.0262(3) | 0.0287(3) | 0.0289(3) | 0.0041(3) | -0.0022(2) | -0.0031(3) |
| N(1A) | 0.057(6) | 0.055(6) | 0.054(5) | 0.020(4) | -0.020(4) | -0.017(4) |
| N(1B) | 0.032(4) | 0.036(4) | 0.038(4) | 0.007(3) | -0.003(3) | 0.001(3) |
| N(2) | 0.044(2) | 0.0447(19) | 0.051(2) | 0.0066(17) | -0.0148(17) | -0.0027(17) |
| N(3A) | 0.094(11) | 0.084(8) | 0.128(14) | 0.006(9) | -0.077(10) | 0.015(9) |
| N(3B) | 0.063(7) | 0.072(8) | 0.046(5) | 0.013(5) | -0.020(5) | -0.014(6) |
| C(1) | 0.0264(17) | 0.0315(19) | 0.053(2) | 0.0087(17) | 0.0034(15) | -0.0002(15) |
| C(2) | 0.0311(18) | 0.041(2) | 0.0393(19) | 0.0040(16) | -0.0080(15) | -0.0072(16) |
| C(3) | 0.0277(17) | 0.0337(19) | 0.0393(19) | -0.0004(15) | -0.0017(14) | -0.0025(15) |
| C(4) | 0.0275(17) | 0.0290(18) | 0.0387(18) | 0.0042(15) | 0.0013(14) | -0.0025(14) |
| C(5) | 0.0316(18) | 0.0326(18) | 0.0410(19) | 0.0022(16) | 0.0087(15) | -0.0049(15) |
| C(6) | 0.044(2) | 0.042(2) | 0.092(3) | 0.015(2) | 0.005(2) | 0.0124(19) |
| C(7) | 0.057(3) | 0.065(3) | 0.053(2) | 0.009(2) | -0.022(2) | -0.013(2) |
| C(8) | 0.060(3) | 0.043(2) | 0.055(2) | -0.013(2) | 0.005(2) | -0.006(2) |
| C(9) | 0.040(2) | 0.035(2) | 0.049(2) | 0.0109(17) | 0.0024(16) | 0.0017(16) |
| C(10) | 0.067(3) | 0.046(2) | 0.049(2) | -0.0036(19) | 0.023(2) | 0.000(2) |
| C(11) | 0.041(2) | 0.0318(19) | 0.045(2) | 0.0101(16) | 0.0017(16) | -0.0033(16) |
| C(12) | 0.049(2) | 0.055(2) | 0.039(2) | 0.0172(19) | -0.0072(17) | -0.018(2) |
| C(13) | 0.061(3) | 0.059(3) | 0.035(2) | -0.0088(18) | 0.0141(18) | -0.035(2) |
| C(14) | 0.0333(19) | 0.038(2) | 0.067(3) | -0.0044(19) | 0.0157(18) | -0.0080(16) |
| C(15) | 0.0374(19) | 0.0320(18) | 0.0339(18) | 0.0048(15) | -0.0002(15) | -0.0118(16) |
| C(16) | 0.066(3) | 0.043(3) | 0.105(4) | -0.001(3) | 0.012(3) | 0.004(2) |
| C(17) | 0.090(4) | 0.087(4) | 0.083(3) | 0.055(3) | -0.038(3) | -0.032(3) |
| C(18) | 0.117(5) | 0.123(5) | 0.057(3) | -0.040(3) | 0.042(3) | -0.062(4) |
| C(19) | 0.042(3) | 0.057(3) | 0.185(6) | -0.008(3) | 0.037(3) | -0.003(2) |
| C(20) | 0.060(3) | 0.066(3) | 0.050(2) | 0.006(2) | -0.016(2) | -0.026(2) |

Kristallstruktur von 7:

Tabelle 13: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 7.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|--------------|-------------|-----------|
| Mo(1) | 0.27014(4) | 0.27200(6) | -0.57723(3) | 0.02404(14) | 1 |
| Mo(2) | 0.77675(4) | 0.43086(6) | 0.07301(3) | 0.02035(13) | 1 |
| Cl(1) | 0.29801(15) | 0.1192(2) | -0.68162(11) | 0.0412(5) | 1 |
| Cl(2) | 0.42884(13) | 0.2335(2) | -0.52476(11) | 0.0391(5) | 1 |
| Cl(3) | 0.79423(13) | 0.5938(2) | 0.17669(10) | 0.0329(4) | 1 |
| Cl(4) | 0.94132(12) | 0.3753(2) | 0.10086(11) | 0.0337(4) | 1 |
| P(1) | 0.23313(16) | 0.0436(2) | -0.51852(12) | 0.0347(5) | 1 |
| P(2) | 0.11238(15) | 0.3116(2) | -0.63303(12) | 0.0361(5) | 1 |
| P(3) | 0.34783(15) | 0.4480(3) | -0.65486(11) | 0.0390(5) | 1 |
| P(4) | 0.83770(13) | 0.6128(2) | -0.01181(11) | 0.0271(4) | 1 |
| P(5) | 0.62350(13) | 0.5445(2) | 0.07468(11) | 0.0305(4) | 1 |
| P(6) | 0.74331(14) | 0.2411(2) | 0.16287(11) | 0.0321(5) | 1 |
| S(1) | 0.20080(13) | 0.4826(2) | -0.44362(10) | 0.0292(4) | 1 |
| S(2) | 0.71515(13) | 0.1974(2) | -0.05735(10) | 0.0290(4) | 1 |
| O(1) | 0.2012(4) | 0.6245(6) | -0.4680(3) | 0.0411(14) | 1 |
| O(2) | 0.1173(4) | 0.4280(7) | -0.4151(3) | 0.0424(14) | 1 |
| O(3) | 0.6250(4) | 0.2298(7) | -0.0876(3) | 0.0458(16) | 1 |
| O(4) | 0.7286(5) | 0.0627(6) | -0.0248(3) | 0.0445(15) | 1 |
| N(1) | 0.2331(4) | 0.3830(7) | -0.5094(3) | 0.0263(13) | 1 |
| N(2) | 0.7446(4) | 0.3140(6) | 0.0025(3) | 0.0215(12) | 1 |
| C(1) | 0.3317(8) | -0.0677(13) | -0.5026(9) | 0.101(5) | 1 |
| C(2) | 0.1867(13) | 0.0665(12) | -0.4305(6) | 0.096(5) | 1 |
| C(3) | 0.1529(7) | -0.0763(10) | -0.5628(5) | 0.052(2) | 1 |
| C(4) | 0.0159(7) | 0.2536(11) | -0.5827(7) | 0.065(3) | 1 |
| C(5) | 0.0863(8) | 0.2513(15) | -0.7240(6) | 0.077(4) | 1 |
| C(6) | 0.0810(8) | 0.4959(10) | -0.6388(6) | 0.057(3) | 1 |
| C(7) | 0.3502(14) | 0.6196(14) | -0.6158(7) | 0.120(7) | 1 |
| C(8) | 0.3031(8) | 0.4820(15) | -0.7465(6) | 0.073(4) | 1 |
| C(9) | 0.4661(7) | 0.4085(17) | -0.6717(6) | 0.088(5) | 1 |
| C(10) | 0.2943(5) | 0.4590(7) | -0.3816(4) | 0.0256(15) | 1 |
| C(11) | 0.2863(6) | 0.3658(9) | -0.3247(4) | 0.0348(19) | 1 |
| C(12) | 0.3613(6) | 0.3422(9) | -0.2787(4) | 0.0367(19) | 1 |
| C(13) | 0.4456(5) | 0.4064(9) | -0.2897(4) | 0.0358(19) | 1 |
| C(14) | 0.4521(6) | 0.4977(9) | -0.3468(4) | 0.0379(19) | 1 |
| C(15) | 0.3775(6) | 0.5257(9) | -0.3930(5) | 0.0371(19) | 1 |
| C(16) | 0.5281(7) | 0.3808(11) | -0.2389(5) | 0.051(3) | 1 |
| C(21) | 0.9373(6) | 0.5492(9) | -0.0590(5) | 0.040(2) | 1 |
| C(22) | 0.8763(7) | 0.7727(9) | 0.0283(5) | 0.045(2) | 1 |
| C(23) | 0.7631(6) | 0.6716(10) | -0.0880(5) | 0.044(2) | 1 |
| C(24) | 0.5544(6) | 0.5139(11) | 0.1527(6) | 0.056(3) | 1 |
| C(25) | 0.6202(6) | 0.7333(9) | 0.0715(5) | 0.043(2) | 1 |
| C(26) | 0.5432(7) | 0.4991(15) | -0.0002(6) | 0.076(4) | 1 |
| C(27) | 0.7433(9) | 0.2853(13) | 0.2573(5) | 0.070(3) | 1 |
| C(28) | 0.6361(8) | 0.1432(12) | 0.1473(7) | 0.068(3) | 1 |
| C(29) | 0.8257(7) | 0.0978(10) | 0.1608(6) | 0.056(3) | 1 |
| C(30) | 0.7970(5) | 0.2223(8) | -0.1232(4) | 0.0250(15) | 1 |
| C(31) | 0.8782(5) | 0.1469(8) | -0.1206(4) | 0.0296(16) | 1 |
| C(32) | 0.9453(5) | 0.1732(9) | -0.1709(4) | 0.0353(18) | 1 |
| C(33) | 0.9310(5) | 0.2777(9) | -0.2230(4) | 0.0302(15) | 1 |
| C(34) | 0.8481(5) | 0.3475(8) | -0.2255(4) | 0.0319(17) | 1 |
| C(35) | 0.7796(5) | 0.3218(8) | -0.1765(4) | 0.0286(16) | 1 |
| C(36) | 1.0071(5) | 0.3104(9) | -0.2737(5) | 0.039(2) | 1 |

Tabelle 14: Anisotrope Auslenkungsparameter von 7.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Mo(1) | 0.0249(3) | 0.0244(3) | 0.0229(3) | -0.0005(3) | 0.0023(2) | 0.0012(3) |
| Mo(2) | 0.0189(3) | 0.0214(3) | 0.0209(3) | 0.0001(2) | 0.0033(2) | 0.0009(2) |
| Cl(1) | 0.0386(11) | 0.0493(13) | 0.0355(11) | -0.0156(9) | 0.0004(8) | 0.0065(10) |
| Cl(2) | 0.0281(9) | 0.0446(12) | 0.0441(11) | -0.0015(9) | -0.0052(8) | 0.0022(8) |
| Cl(3) | 0.0308(9) | 0.0361(11) | 0.0320(10) | -0.0099(8) | 0.0037(7) | 0.0010(8) |
| Cl(4) | 0.0210(8) | 0.0351(10) | 0.0449(11) | -0.0022(9) | -0.0008(8) | 0.0062(7) |
| P(1) | 0.0431(12) | 0.0254(10) | 0.0351(11) | 0.0034(9) | -0.0043(9) | -0.0028(9) |
| P(2) | 0.0304(11) | 0.0375(12) | 0.0400(12) | -0.0003(9) | -0.0034(9) | 0.0041(9) |

| | | | | | | |
|-------|------------|------------|------------|------------|-----------|-------------|
| P(3) | 0.0416(12) | 0.0449(13) | 0.0313(10) | 0.0059(10) | 0.0098(9) | -0.0080(11) |
| P(4) | 0.0281(10) | 0.0221(10) | 0.0317(10) | 0.0038(8) | 0.0072(8) | 0.0004(8) |
| P(5) | 0.0230(9) | 0.0354(11) | 0.0332(11) | -0.0024(9) | 0.0048(8) | 0.0064(8) |
| P(6) | 0.0332(10) | 0.0327(12) | 0.0309(10) | 0.0084(8) | 0.0064(8) | -0.0003(8) |
| S(1) | 0.0292(9) | 0.0280(9) | 0.0308(10) | -0.0035(8) | 0.0073(8) | 0.0037(8) |
| S(2) | 0.0255(9) | 0.0311(10) | 0.0306(10) | -0.0050(8) | 0.0051(7) | -0.0075(8) |
| O(1) | 0.053(4) | 0.026(3) | 0.044(3) | -0.001(3) | 0.000(3) | 0.004(3) |
| O(2) | 0.031(3) | 0.054(4) | 0.042(3) | -0.010(3) | 0.012(2) | 0.004(3) |
| O(3) | 0.020(3) | 0.069(5) | 0.048(4) | -0.012(3) | -0.002(2) | -0.007(3) |
| O(4) | 0.061(4) | 0.028(3) | 0.046(4) | 0.000(3) | 0.017(3) | -0.008(3) |
| N(1) | 0.026(3) | 0.027(3) | 0.026(3) | 0.002(2) | 0.004(2) | 0.006(2) |
| N(2) | 0.024(3) | 0.019(3) | 0.022(3) | 0.000(2) | 0.004(2) | 0.003(2) |
| C(1) | 0.059(7) | 0.045(6) | 0.197(16) | 0.050(9) | -0.028(8) | 0.006(6) |
| C(2) | 0.195(17) | 0.040(7) | 0.055(7) | 0.010(5) | 0.037(9) | -0.032(8) |
| C(3) | 0.058(6) | 0.033(5) | 0.063(6) | 0.005(5) | -0.015(5) | -0.013(5) |
| C(4) | 0.042(5) | 0.047(6) | 0.108(9) | 0.012(6) | 0.013(5) | 0.002(5) |
| C(5) | 0.061(7) | 0.102(10) | 0.066(7) | -0.033(7) | -0.025(5) | 0.021(7) |
| C(6) | 0.058(6) | 0.043(6) | 0.069(7) | 0.012(5) | 0.007(5) | 0.015(5) |
| C(7) | 0.22(2) | 0.072(9) | 0.076(9) | -0.015(7) | 0.076(11) | -0.076(11) |
| C(8) | 0.066(7) | 0.105(10) | 0.048(6) | 0.029(6) | 0.009(5) | -0.002(7) |
| C(9) | 0.034(5) | 0.153(14) | 0.077(8) | 0.069(9) | 0.012(5) | -0.010(7) |
| C(10) | 0.023(3) | 0.025(4) | 0.029(4) | -0.006(3) | 0.003(3) | 0.002(3) |
| C(11) | 0.041(5) | 0.038(5) | 0.026(4) | 0.000(3) | 0.006(3) | -0.015(4) |
| C(12) | 0.045(5) | 0.039(5) | 0.026(4) | 0.008(3) | 0.005(3) | -0.003(4) |
| C(13) | 0.033(4) | 0.051(6) | 0.024(4) | -0.004(4) | 0.004(3) | 0.001(4) |
| C(14) | 0.038(4) | 0.044(5) | 0.031(4) | -0.002(4) | 0.002(3) | -0.005(4) |
| C(15) | 0.039(5) | 0.035(4) | 0.038(4) | 0.001(4) | 0.012(4) | -0.004(4) |
| C(16) | 0.048(6) | 0.062(7) | 0.043(5) | 0.008(5) | -0.001(4) | 0.007(5) |
| C(21) | 0.035(4) | 0.037(5) | 0.048(5) | 0.005(4) | 0.021(4) | 0.002(4) |
| C(22) | 0.058(5) | 0.024(4) | 0.052(5) | -0.001(4) | 0.010(4) | -0.002(4) |
| C(23) | 0.049(5) | 0.049(5) | 0.036(5) | 0.012(4) | 0.008(4) | 0.010(4) |
| C(24) | 0.038(5) | 0.052(6) | 0.079(7) | 0.015(5) | 0.033(5) | 0.017(4) |
| C(25) | 0.045(5) | 0.035(5) | 0.048(5) | 0.004(4) | 0.010(4) | 0.020(4) |
| C(26) | 0.029(5) | 0.113(10) | 0.085(8) | -0.048(8) | -0.015(5) | 0.009(6) |
| C(27) | 0.119(10) | 0.063(7) | 0.029(5) | 0.010(5) | 0.011(5) | 0.002(7) |
| C(28) | 0.057(7) | 0.059(7) | 0.087(8) | 0.024(6) | 0.004(6) | -0.024(5) |
| C(29) | 0.061(6) | 0.039(5) | 0.068(7) | 0.022(5) | 0.008(5) | 0.010(5) |
| C(30) | 0.025(4) | 0.027(4) | 0.023(3) | -0.005(3) | 0.001(3) | 0.001(3) |
| C(31) | 0.034(4) | 0.028(4) | 0.027(4) | 0.004(3) | 0.000(3) | -0.001(3) |
| C(32) | 0.025(4) | 0.043(5) | 0.037(4) | -0.001(4) | 0.004(3) | 0.007(3) |
| C(33) | 0.028(4) | 0.031(4) | 0.032(4) | -0.004(4) | 0.002(3) | -0.002(3) |
| C(34) | 0.036(4) | 0.030(4) | 0.030(4) | 0.003(3) | 0.001(3) | -0.002(3) |
| C(35) | 0.024(4) | 0.030(4) | 0.031(4) | -0.004(3) | -0.005(3) | 0.002(3) |
| C(36) | 0.028(4) | 0.049(5) | 0.041(5) | 0.004(4) | 0.013(3) | -0.001(4) |

Kristallstruktur von 8:

Tabelle 15: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 8.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------|-----------|
| Mo(1) | 0.83941(5) | 0.17703(4) | 0.31062(4) | 0.0252(2) | 1 |
| Mo(2) | 0.84078(5) | 0.32089(4) | 0.21911(3) | 0.0236(2) | 1 |
| Cl(1) | 0.6977(2) | 0.06774(13) | 0.31105(14) | 0.0468(5) | 1 |
| Cl(2) | 0.69290(18) | 0.43047(12) | 0.24259(12) | 0.0398(5) | 1 |
| P(1) | 0.8056(2) | 0.12519(14) | 0.46059(12) | 0.0407(5) | 1 |
| P(2) | 0.81902(18) | 0.37221(12) | 0.07267(11) | 0.0312(5) | 1 |
| N(1) | 0.9844(6) | 0.1353(3) | 0.3110(3) | 0.0274(13) | 1 |
| N(2) | 0.8047(5) | 0.2909(4) | 0.3388(3) | 0.0275(13) | 1 |
| N(3) | 0.8123(5) | 0.2070(3) | 0.1951(4) | 0.0270(13) | 1 |
| N(4) | 0.9881(6) | 0.3622(4) | 0.1946(4) | 0.0309(14) | 1 |
| C(1) | 0.9084(12) | 0.1700(7) | 0.5178(5) | 0.069(3) | 1 |
| C(2) | 0.6599(11) | 0.1357(9) | 0.5227(6) | 0.084(4) | 1 |
| C(3) | 0.8358(9) | 0.0136(5) | 0.4759(6) | 0.052(2) | 1 |
| C(4) | 0.6830(9) | 0.3589(6) | 0.0314(6) | 0.053(2) | 1 |
| C(5) | 0.8401(9) | 0.4845(5) | 0.0531(6) | 0.050(2) | 1 |
| C(6) | 0.9334(8) | 0.3318(6) | -0.0038(5) | 0.045(2) | 1 |
| C(7) | 1.0956(6) | 0.0944(4) | 0.3050(4) | 0.0256(15) | 1 |

| | | | | | |
|-------|------------|-------------|------------|------------|---|
| C(8) | 1.1015(7) | 0.0103(4) | 0.2841(4) | 0.0301(16) | 1 |
| C(9) | 1.2138(7) | -0.0290(5) | 0.2749(5) | 0.0351(18) | 1 |
| C(10) | 1.3164(7) | 0.0108(5) | 0.2858(5) | 0.0346(17) | 1 |
| C(11) | 1.3057(7) | 0.0910(5) | 0.3102(5) | 0.0363(18) | 1 |
| C(12) | 1.1987(7) | 0.1335(5) | 0.3189(5) | 0.0347(17) | 1 |
| C(13) | 1.1908(9) | 0.2238(5) | 0.3430(6) | 0.047(2) | 1 |
| C(14) | 0.9964(8) | -0.0348(5) | 0.2693(6) | 0.046(2) | 1 |
| C(15) | 1.4353(8) | -0.0331(6) | 0.2702(6) | 0.052(2) | 1 |
| C(16) | 0.7652(8) | 0.3380(4) | 0.4053(4) | 0.0345(18) | 1 |
| C(17) | 0.8485(8) | 0.3823(6) | 0.4382(5) | 0.041(2) | 1 |
| C(18) | 0.8054(9) | 0.4323(5) | 0.5027(5) | 0.046(2) | 1 |
| C(19) | 0.6838(11) | 0.4375(6) | 0.5338(5) | 0.059(3) | 1 |
| C(20) | 0.6062(9) | 0.3935(6) | 0.4999(5) | 0.051(2) | 1 |
| C(21) | 0.6426(8) | 0.3416(5) | 0.4362(5) | 0.041(2) | 1 |
| C(22) | 0.9798(9) | 0.3806(6) | 0.4081(6) | 0.049(2) | 1 |
| C(23) | 0.5524(8) | 0.2970(6) | 0.4012(5) | 0.051(2) | 1 |
| C(24) | 0.6392(14) | 0.4929(8) | 0.6028(7) | 0.092(5) | 1 |
| C(25) | 0.7821(8) | 0.1621(4) | 0.1322(4) | 0.0349(19) | 1 |
| C(26) | 0.8668(7) | 0.1188(5) | 0.0825(5) | 0.0350(18) | 1 |
| C(27) | 0.8323(8) | 0.0754(5) | 0.0222(5) | 0.0404(19) | 1 |
| C(28) | 0.7130(9) | 0.0719(5) | 0.0117(5) | 0.047(2) | 1 |
| C(29) | 0.6275(8) | 0.1138(5) | 0.0627(5) | 0.044(2) | 1 |
| C(30) | 0.6593(7) | 0.1585(5) | 0.1238(5) | 0.0310(16) | 1 |
| C(31) | 0.9955(8) | 0.1211(5) | 0.0926(5) | 0.042(2) | 1 |
| C(32) | 0.5637(8) | 0.2030(6) | 0.1781(5) | 0.045(2) | 1 |
| C(33) | 0.6796(11) | 0.0230(7) | -0.0574(6) | 0.065(3) | 1 |
| C(34) | 1.0957(7) | 0.4005(4) | 0.1815(4) | 0.0298(16) | 1 |
| C(35) | 1.1028(7) | 0.4841(5) | 0.1988(4) | 0.0305(16) | 1 |
| C(36) | 1.2139(7) | 0.5227(5) | 0.1847(5) | 0.0340(17) | 1 |
| C(37) | 1.3180(7) | 0.4804(5) | 0.1569(5) | 0.0351(18) | 1 |
| C(38) | 1.3084(7) | 0.3978(5) | 0.1405(5) | 0.0377(19) | 1 |
| C(39) | 1.2031(7) | 0.3563(4) | 0.1512(5) | 0.0300(16) | 1 |
| C(40) | 0.9901(8) | 0.5324(5) | 0.2326(6) | 0.046(2) | 1 |
| C(41) | 1.1973(8) | 0.2667(5) | 0.1320(6) | 0.047(2) | 1 |
| C(42) | 1.4380(8) | 0.5242(6) | 0.1452(6) | 0.053(2) | 1 |
| C(43) | 0.783(3) | 0.749(2) | 0.4182(15) | 0.176(13) | 1 |
| C(44) | 0.696(2) | 0.7910(13) | 0.3821(14) | 0.133(7) | 1 |
| C(45) | 0.6357(18) | 0.7489(11) | 0.3351(14) | 0.134(7) | 1 |
| C(46) | 0.6473(19) | 0.6660(12) | 0.3327(12) | 0.131(7) | 1 |
| C(47) | 0.7323(18) | 0.6283(12) | 0.3744(11) | 0.109(6) | 1 |
| C(48) | 0.7913(19) | 0.666(2) | 0.4170(15) | 0.147(10) | 1 |
| C(49) | 1.0971(13) | 0.7408(7) | 0.2521(9) | 0.076(4) | 1 |
| C(50) | 1.1627(17) | 0.7137(7) | 0.3095(8) | 0.084(4) | 1 |
| C(51) | 1.2842(16) | 0.7154(7) | 0.2972(8) | 0.080(4) | 1 |
| C(52) | 1.3438(13) | 0.7420(7) | 0.2224(8) | 0.078(3) | 1 |
| C(53) | 1.2814(15) | 0.7693(6) | 0.1623(7) | 0.073(4) | 1 |
| C(54) | 1.1587(15) | 0.7688(7) | 0.1764(8) | 0.078(4) | 1 |
| C(55) | 0.792(2) | -0.2690(17) | 0.1295(14) | 0.148(10) | 1 |
| C(56) | 0.701(2) | -0.2853(13) | 0.0890(13) | 0.129(7) | 1 |
| C(57) | 0.6291(19) | -0.224(2) | 0.0741(11) | 0.140(8) | 1 |
| C(58) | 0.634(2) | -0.1492(17) | 0.0967(14) | 0.135(10) | 1 |
| C(59) | 0.719(2) | -0.1312(14) | 0.1311(14) | 0.131(7) | 1 |
| C(60) | 0.8024(18) | -0.183(2) | 0.1490(16) | 0.163(10) | 1 |

Tabelle 16: Anisotrope Auslenkungsparameter von 8.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| Mo(1) | 0.0308(4) | 0.0204(3) | 0.0238(4) | 0.0009(2) | -0.0043(3) | 0.0042(2) |
| Mo(2) | 0.0272(4) | 0.0197(3) | 0.0226(3) | -0.0002(2) | -0.0017(2) | 0.0054(2) |
| Cl(1) | 0.0484(12) | 0.0412(12) | 0.0507(12) | 0.0152(9) | -0.0152(10) | -0.0141(9) |
| Cl(2) | 0.0419(11) | 0.0382(11) | 0.0358(10) | 0.0017(8) | -0.0006(8) | 0.0197(9) |
| P(1) | 0.0545(14) | 0.0368(12) | 0.0275(11) | 0.0080(9) | -0.0029(9) | 0.0103(10) |
| P(2) | 0.0388(11) | 0.0266(10) | 0.0257(10) | 0.0047(8) | -0.0017(8) | 0.0040(8) |
| N(1) | 0.038(3) | 0.018(3) | 0.024(3) | 0.002(2) | 0.000(3) | 0.005(2) |
| N(2) | 0.029(3) | 0.026(3) | 0.024(3) | 0.008(2) | 0.000(2) | 0.006(2) |
| N(3) | 0.035(3) | 0.018(3) | 0.028(3) | 0.000(2) | -0.006(3) | 0.000(2) |
| N(4) | 0.041(4) | 0.022(3) | 0.028(3) | 0.000(2) | -0.004(3) | 0.005(3) |
| C(1) | 0.132(10) | 0.062(6) | 0.018(4) | 0.005(4) | -0.027(5) | -0.021(7) |

| | | | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| C(2) | 0.082(8) | 0.104(10) | 0.045(6) | 0.041(6) | 0.025(6) | 0.029(7) |
| C(3) | 0.068(6) | 0.031(4) | 0.057(6) | 0.021(4) | -0.022(5) | 0.001(4) |
| C(4) | 0.062(6) | 0.058(6) | 0.039(5) | 0.013(4) | -0.016(4) | 0.002(5) |
| C(5) | 0.074(6) | 0.031(5) | 0.040(5) | 0.008(4) | 0.000(4) | -0.001(4) |
| C(6) | 0.056(5) | 0.048(5) | 0.027(4) | 0.002(4) | 0.005(4) | 0.008(4) |
| C(7) | 0.032(4) | 0.023(4) | 0.022(3) | 0.003(3) | -0.010(3) | 0.006(3) |
| C(8) | 0.037(4) | 0.024(4) | 0.027(4) | 0.005(3) | -0.004(3) | 0.003(3) |
| C(9) | 0.047(5) | 0.026(4) | 0.030(4) | 0.002(3) | -0.004(3) | 0.012(3) |
| C(10) | 0.037(4) | 0.028(4) | 0.035(4) | 0.006(3) | 0.001(3) | 0.003(3) |
| C(11) | 0.030(4) | 0.042(5) | 0.036(4) | 0.002(4) | -0.004(3) | -0.003(3) |
| C(12) | 0.039(4) | 0.031(4) | 0.032(4) | 0.007(3) | -0.004(3) | -0.005(3) |
| C(13) | 0.059(6) | 0.036(5) | 0.046(5) | -0.007(4) | -0.009(4) | -0.005(4) |
| C(14) | 0.052(5) | 0.029(4) | 0.063(6) | -0.006(4) | -0.023(4) | 0.012(4) |
| C(15) | 0.033(5) | 0.049(5) | 0.069(6) | -0.004(5) | 0.009(4) | 0.010(4) |
| C(16) | 0.054(5) | 0.021(4) | 0.027(4) | -0.002(3) | -0.003(3) | 0.019(3) |
| C(17) | 0.049(5) | 0.050(5) | 0.022(4) | 0.011(3) | -0.006(3) | 0.014(4) |
| C(18) | 0.076(7) | 0.034(5) | 0.031(4) | -0.011(4) | -0.013(4) | 0.012(4) |
| C(19) | 0.097(8) | 0.052(6) | 0.026(4) | 0.002(4) | -0.006(5) | 0.026(6) |
| C(20) | 0.064(6) | 0.053(6) | 0.032(5) | -0.006(4) | 0.001(4) | 0.025(5) |
| C(21) | 0.053(5) | 0.038(5) | 0.029(4) | 0.002(3) | 0.001(4) | 0.017(4) |
| C(22) | 0.063(6) | 0.039(5) | 0.053(6) | -0.019(4) | -0.028(5) | 0.010(4) |
| C(23) | 0.050(5) | 0.059(6) | 0.040(5) | 0.001(4) | 0.003(4) | 0.011(4) |
| C(24) | 0.144(12) | 0.087(9) | 0.052(7) | -0.040(6) | -0.029(7) | 0.066(9) |
| C(25) | 0.076(6) | 0.005(3) | 0.028(4) | 0.002(3) | -0.025(4) | 0.004(3) |
| C(26) | 0.046(5) | 0.029(4) | 0.028(4) | 0.003(3) | -0.004(3) | 0.003(3) |
| C(27) | 0.056(5) | 0.028(4) | 0.038(4) | -0.011(3) | -0.009(4) | 0.005(4) |
| C(28) | 0.070(6) | 0.035(5) | 0.042(5) | -0.001(4) | -0.023(5) | -0.011(4) |
| C(29) | 0.043(5) | 0.045(5) | 0.045(5) | 0.008(4) | -0.018(4) | -0.007(4) |
| C(30) | 0.032(4) | 0.030(4) | 0.033(4) | -0.002(3) | -0.010(3) | -0.002(3) |
| C(31) | 0.048(5) | 0.041(5) | 0.038(5) | -0.013(4) | -0.002(4) | 0.008(4) |
| C(32) | 0.038(5) | 0.060(6) | 0.036(5) | 0.004(4) | -0.001(4) | 0.004(4) |
| C(33) | 0.095(8) | 0.054(6) | 0.056(6) | -0.010(5) | -0.033(6) | -0.019(6) |
| C(34) | 0.033(4) | 0.026(4) | 0.029(4) | 0.003(3) | -0.001(3) | 0.006(3) |
| C(35) | 0.030(4) | 0.028(4) | 0.032(4) | -0.003(3) | -0.001(3) | 0.002(3) |
| C(36) | 0.043(5) | 0.027(4) | 0.032(4) | -0.001(3) | -0.008(3) | 0.005(3) |
| C(37) | 0.030(4) | 0.037(4) | 0.038(4) | 0.006(3) | -0.010(3) | 0.002(3) |
| C(38) | 0.037(4) | 0.033(4) | 0.041(4) | 0.003(3) | -0.003(4) | 0.015(3) |
| C(39) | 0.032(4) | 0.024(4) | 0.032(4) | -0.002(3) | -0.002(3) | 0.005(3) |
| C(40) | 0.048(5) | 0.027(4) | 0.059(6) | -0.007(4) | 0.001(4) | 0.011(4) |
| C(41) | 0.044(5) | 0.030(4) | 0.065(6) | -0.011(4) | -0.004(4) | 0.011(4) |
| C(42) | 0.041(5) | 0.048(5) | 0.068(6) | 0.012(5) | -0.015(5) | 0.002(4) |
| C(43) | 0.17(2) | 0.25(3) | 0.118(17) | 0.02(2) | -0.070(16) | -0.10(3) |
| C(44) | 0.136(17) | 0.120(15) | 0.155(19) | -0.057(14) | -0.036(14) | 0.001(13) |
| C(45) | 0.141(16) | 0.087(12) | 0.18(2) | 0.028(13) | -0.085(15) | 0.004(11) |
| C(46) | 0.168(19) | 0.102(14) | 0.136(16) | 0.008(12) | -0.072(14) | -0.036(13) |
| C(47) | 0.112(14) | 0.102(12) | 0.095(12) | 0.025(10) | 0.022(10) | 0.036(11) |
| C(48) | 0.098(14) | 0.21(3) | 0.135(19) | 0.06(2) | -0.052(13) | -0.020(17) |
| C(49) | 0.095(9) | 0.036(6) | 0.092(10) | -0.015(6) | 0.010(8) | -0.003(6) |
| C(50) | 0.149(15) | 0.043(6) | 0.056(7) | -0.018(5) | 0.004(8) | -0.009(8) |
| C(51) | 0.140(13) | 0.043(6) | 0.061(7) | -0.001(5) | -0.032(8) | 0.003(7) |
| C(52) | 0.100(10) | 0.052(7) | 0.082(9) | -0.020(6) | -0.008(7) | -0.001(6) |
| C(53) | 0.137(12) | 0.036(6) | 0.041(6) | -0.003(4) | 0.004(7) | -0.002(7) |
| C(54) | 0.141(13) | 0.042(6) | 0.066(8) | -0.020(5) | -0.051(8) | 0.012(7) |
| C(55) | 0.145(19) | 0.17(2) | 0.123(16) | -0.015(15) | -0.011(14) | 0.108(18) |
| C(56) | 0.153(19) | 0.103(13) | 0.115(15) | 0.001(11) | 0.024(14) | 0.036(14) |
| C(57) | 0.118(16) | 0.21(3) | 0.084(12) | -0.015(15) | -0.002(10) | 0.050(18) |
| C(58) | 0.109(16) | 0.15(2) | 0.114(16) | 0.060(15) | 0.034(13) | 0.065(16) |
| C(59) | 0.103(15) | 0.126(16) | 0.147(19) | 0.024(13) | 0.017(14) | 0.017(14) |
| C(60) | 0.076(13) | 0.23(3) | 0.18(2) | 0.00(2) | -0.030(13) | -0.007(16) |

Kristallstruktur von 9:

Tabelle 17: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 9.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|--------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Cl(1) | -0.39448(5) | 0.13804(4) | 0.27188(4) | 0.03689(15) | 1 |
| P(1) | 0.02807(4) | 0.22751(4) | 0.24594(3) | 0.02160(14) | 1 |
| N(1) | 0.11608(15) | 0.24635(14) | 0.14436(11) | 0.0269(3) | 1 |
| N(2) | 0.12293(15) | 0.27903(14) | 0.36228(12) | 0.0289(3) | 1 |
| N(3) | -0.00363(14) | 0.06724(13) | 0.25033(10) | 0.0246(3) | 1 |
| N(4) | -0.11968(17) | 0.31126(17) | 0.22194(14) | 0.0327(4) | 1 |
| C(1) | 0.1275(3) | 0.3819(2) | 0.1004(2) | 0.0435(5) | 1 |
| C(2) | 0.2253(2) | 0.1536(2) | 0.11875(17) | 0.0357(4) | 1 |
| C(3) | 0.0577(3) | 0.3340(3) | 0.45202(19) | 0.0510(6) | 1 |
| C(4) | 0.2752(2) | 0.2447(2) | 0.39403(18) | 0.0398(5) | 1 |
| C(5) | -0.0245(2) | 0.0052(2) | 0.35445(16) | 0.0324(4) | 1 |
| C(6) | -0.0862(2) | 0.00147(19) | 0.15201(15) | 0.0316(4) | 1 |

Tabelle 18: Anisotrope Auslenkungsparameter von 9.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|
| Cl(1) | 0.0289(2) | 0.0256(2) | 0.0586(3) | 0.00124(18) | 0.0143(2) | -0.00026(16) |
| P(1) | 0.0215(2) | 0.0195(2) | 0.0243(2) | 0.00006(15) | 0.00532(15) | 0.00001(15) |
| N(1) | 0.0282(7) | 0.0259(7) | 0.0282(7) | 0.0013(6) | 0.0096(5) | -0.0012(6) |
| N(2) | 0.0289(7) | 0.0306(8) | 0.0270(7) | -0.0076(6) | 0.0042(6) | 0.0004(6) |
| N(3) | 0.0277(7) | 0.0202(7) | 0.0254(7) | 0.0010(5) | 0.0038(5) | -0.0012(5) |
| N(4) | 0.0245(8) | 0.0219(8) | 0.0530(10) | 0.0040(7) | 0.0108(7) | -0.0001(6) |
| C(1) | 0.0465(12) | 0.0376(11) | 0.0510(12) | 0.0133(9) | 0.0214(10) | -0.0019(9) |
| C(2) | 0.0308(9) | 0.0415(11) | 0.0376(10) | -0.0079(8) | 0.0133(8) | 0.0000(8) |
| C(3) | 0.0584(14) | 0.0604(15) | 0.0376(11) | -0.0196(10) | 0.0182(10) | -0.0009(12) |
| C(4) | 0.0322(10) | 0.0444(11) | 0.0387(10) | -0.0118(9) | -0.0054(8) | 0.0021(9) |
| C(5) | 0.0334(10) | 0.0309(10) | 0.0331(9) | 0.0099(8) | 0.0065(7) | 0.0001(8) |
| C(6) | 0.0356(10) | 0.0263(9) | 0.0322(9) | -0.0045(7) | 0.0042(7) | -0.0051(8) |

Kristallstruktur von 10:

Tabelle 19: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 10.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|--------------|-------------|-----------|
| Mo(1) | 0.70348(1) | 0.77695(1) | 0.06323(1) | 0.01935(8) | 1 |
| P(1) | 0.44585(4) | 0.76054(4) | 0.07684(3) | 0.02310(15) | 1 |
| P(2) | 0.87778(4) | 0.87417(3) | 0.18087(3) | 0.02226(14) | 1 |
| O(1) | 0.61313(17) | 0.84197(15) | -0.12710(10) | 0.0547(6) | 1 |
| O(2) | 0.74474(19) | 0.94395(12) | -0.08535(11) | 0.0509(6) | 1 |
| O(3) | 0.77067(17) | 0.55453(11) | -0.01296(11) | 0.0486(5) | 1 |
| O(4) | 0.69679(16) | 0.55222(13) | 0.08811(13) | 0.0547(6) | 1 |
| S(1) | 0.70920(5) | 0.86331(4) | -0.08148(3) | 0.03104(16) | 1 |
| S(2) | 0.76900(5) | 0.58767(4) | 0.05146(4) | 0.03346(16) | 1 |
| N(1) | 0.57047(15) | 0.76837(12) | 0.07949(11) | 0.0273(5) | 1 |
| N(2) | 0.79210(15) | 0.81777(12) | 0.13665(10) | 0.0278(5) | 1 |
| N(3) | 0.70078(16) | 0.84269(13) | -0.00771(11) | 0.0308(5) | 1 |
| N(4) | 0.75224(17) | 0.68070(13) | 0.04517(12) | 0.0342(5) | 1 |
| C(1) | 0.4268(2) | 0.77528(17) | 0.16490(15) | 0.0372(6) | 1 |
| C(2) | 0.5167(3) | 0.7305(2) | 0.21162(16) | 0.0529(9) | 1 |
| C(3) | 0.3188(3) | 0.7466(2) | 0.1770(2) | 0.0596(9) | 1 |
| C(4) | 0.4396(3) | 0.8635(2) | 0.18438(17) | 0.0514(8) | 1 |
| C(5) | 0.40199(19) | 0.65871(15) | 0.04511(14) | 0.0330(6) | 1 |
| C(6) | 0.2805(2) | 0.65287(18) | 0.02355(18) | 0.0496(8) | 1 |
| C(7) | 0.4402(2) | 0.59499(17) | 0.09809(17) | 0.0466(7) | 1 |
| C(8) | 0.4544(2) | 0.63754(17) | -0.01427(15) | 0.0435(7) | 1 |
| C(9) | 0.37630(19) | 0.84024(15) | 0.01982(14) | 0.0328(6) | 1 |
| C(10) | 0.3750(3) | 0.81743(19) | -0.05313(15) | 0.0474(8) | 1 |
| C(11) | 0.2627(2) | 0.85628(18) | 0.02915(18) | 0.0465(8) | 1 |
| C(12) | 0.4413(2) | 0.91776(16) | 0.03211(17) | 0.0439(7) | 1 |
| C(13) | 0.9555(2) | 0.81302(18) | 0.25088(14) | 0.0395(7) | 1 |
| C(14) | 1.0376(3) | 0.7622(2) | 0.22424(19) | 0.0530(9) | 1 |
| C(15) | 0.8797(2) | 0.7537(2) | 0.27508(17) | 0.0482(8) | 1 |
| C(16) | 1.0131(3) | 0.8626(2) | 0.31080(15) | 0.0580(9) | 1 |
| C(17) | 0.9679(2) | 0.91615(17) | 0.12714(14) | 0.0351(6) | 1 |
| C(18) | 1.0701(2) | 0.9532(2) | 0.16762(16) | 0.0473(8) | 1 |
| C(19) | 0.9958(2) | 0.8504(2) | 0.08136(16) | 0.0453(7) | 1 |
| C(20) | 0.9073(2) | 0.97973(19) | 0.08006(16) | 0.0471(8) | 1 |
| C(21) | 0.8014(2) | 0.95420(16) | 0.21388(16) | 0.0416(7) | 1 |
| C(22) | 0.8694(3) | 1.02606(19) | 0.24340(19) | 0.0573(9) | 1 |
| C(23) | 0.7477(3) | 0.9179(2) | 0.26786(18) | 0.0554(9) | 1 |
| C(24) | 0.7111(2) | 0.98261(19) | 0.15809(19) | 0.0541(9) | 1 |
| C(30) | 0.8119(2) | 0.80093(16) | -0.09760(13) | 0.0310(6) | 1 |
| C(31) | 0.9108(2) | 0.83179(17) | -0.09823(15) | 0.0391(6) | 1 |
| C(32) | 0.9925(2) | 0.78201(18) | -0.10689(16) | 0.0418(7) | 1 |
| C(33) | 0.9772(2) | 0.70084(18) | -0.11442(14) | 0.0375(6) | 1 |
| C(34) | 0.8776(2) | 0.67112(17) | -0.11336(15) | 0.0409(7) | 1 |
| C(35) | 0.7950(2) | 0.71995(16) | -0.10488(15) | 0.0388(7) | 1 |
| C(36) | 1.0660(2) | 0.6459(2) | -0.12202(17) | 0.0511(8) | 1 |
| C(40) | 0.8975(2) | 0.57614(14) | 0.10124(14) | 0.0315(6) | 1 |
| C(41) | 0.9849(2) | 0.56715(17) | 0.07174(16) | 0.0394(7) | 1 |
| C(42) | 1.0835(2) | 0.55347(17) | 0.11177(18) | 0.0450(8) | 1 |
| C(43) | 1.0970(2) | 0.54987(16) | 0.18078(17) | 0.0432(7) | 1 |
| C(44) | 1.0098(2) | 0.56047(17) | 0.20931(16) | 0.0439(7) | 1 |
| C(45) | 0.9104(2) | 0.57362(16) | 0.16966(16) | 0.0394(7) | 1 |
| C(46) | 1.2045(3) | 0.5340(2) | 0.2240(2) | 0.0651(10) | 1 |

Tabelle 20: Anisotrope Auslenkungsparameter von 10.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| Mo(1) | 0.01754(12) | 0.01761(12) | 0.02225(14) | -0.00175(7) | 0.00250(9) | -0.00071(6) |
| P(1) | 0.0181(3) | 0.0218(3) | 0.0287(4) | 0.0012(2) | 0.0033(2) | -0.0019(2) |
| P(2) | 0.0199(3) | 0.0236(3) | 0.0219(3) | -0.0005(2) | 0.0009(2) | -0.0035(2) |
| O(1) | 0.0451(12) | 0.0750(16) | 0.0364(12) | -0.0097(11) | -0.0099(9) | 0.0106(11) |
| O(2) | 0.0734(15) | 0.0276(10) | 0.0596(14) | 0.0090(10) | 0.0322(12) | 0.0028(10) |
| O(3) | 0.0575(13) | 0.0299(10) | 0.0551(13) | -0.0165(9) | 0.0034(10) | 0.0025(9) |
| O(4) | 0.0354(11) | 0.0507(13) | 0.0803(17) | 0.0172(12) | 0.0170(11) | -0.0051(9) |

| | | | | | | |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| S(1) | 0.0377(3) | 0.0303(3) | 0.0245(3) | 0.0028(3) | 0.0048(3) | 0.0016(3) |
| S(2) | 0.0313(3) | 0.0211(3) | 0.0479(4) | -0.0014(3) | 0.0078(3) | 0.0003(2) |
| N(1) | 0.0225(10) | 0.0270(10) | 0.0322(12) | 0.0004(9) | 0.0051(9) | -0.0010(8) |
| N(2) | 0.0254(10) | 0.0304(11) | 0.0269(11) | -0.0011(9) | 0.0036(8) | -0.0061(8) |
| N(3) | 0.0329(11) | 0.0317(11) | 0.0286(12) | 0.0031(9) | 0.0081(9) | 0.0017(9) |
| N(4) | 0.0340(11) | 0.0258(11) | 0.0423(13) | -0.0041(10) | 0.0065(10) | 0.0043(9) |
| C(1) | 0.0354(14) | 0.0448(16) | 0.0338(16) | -0.0006(12) | 0.0127(12) | 0.0016(11) |
| C(2) | 0.062(2) | 0.066(2) | 0.0291(16) | 0.0036(15) | 0.0046(15) | 0.0092(16) |
| C(3) | 0.055(2) | 0.070(2) | 0.064(2) | 0.005(2) | 0.0357(18) | -0.0021(18) |
| C(4) | 0.0546(19) | 0.0540(19) | 0.0463(19) | -0.0171(15) | 0.0117(15) | 0.0040(15) |
| C(5) | 0.0277(12) | 0.0250(12) | 0.0438(16) | -0.0012(11) | 0.0010(11) | -0.0053(10) |
| C(6) | 0.0309(14) | 0.0354(15) | 0.076(2) | -0.0035(15) | -0.0041(14) | -0.0132(12) |
| C(7) | 0.0495(17) | 0.0292(14) | 0.060(2) | 0.0100(14) | 0.0089(15) | -0.0009(12) |
| C(8) | 0.0483(16) | 0.0343(14) | 0.0443(17) | -0.0117(13) | 0.0013(14) | -0.0022(12) |
| C(9) | 0.0268(12) | 0.0256(12) | 0.0436(16) | 0.0095(11) | 0.0018(11) | 0.0024(10) |
| C(10) | 0.0528(18) | 0.0473(17) | 0.0385(17) | 0.0157(14) | 0.0010(14) | 0.0059(14) |
| C(11) | 0.0288(14) | 0.0385(15) | 0.069(2) | 0.0086(15) | 0.0022(14) | 0.0054(12) |
| C(12) | 0.0375(15) | 0.0257(13) | 0.068(2) | 0.0100(13) | 0.0085(14) | 0.0004(11) |
| C(13) | 0.0357(14) | 0.0472(16) | 0.0324(15) | 0.0130(13) | -0.0008(12) | -0.0018(12) |
| C(14) | 0.0428(17) | 0.0485(18) | 0.065(2) | 0.0201(16) | 0.0057(16) | 0.0120(14) |
| C(15) | 0.0482(17) | 0.0519(18) | 0.0433(18) | 0.0209(15) | 0.0067(14) | -0.0003(14) |
| C(16) | 0.0499(18) | 0.081(2) | 0.0338(17) | 0.0060(16) | -0.0148(14) | -0.0085(17) |
| C(17) | 0.0281(13) | 0.0432(15) | 0.0330(15) | 0.0027(12) | 0.0038(11) | -0.0112(11) |
| C(18) | 0.0298(14) | 0.0601(19) | 0.0508(19) | 0.0037(15) | 0.0049(13) | -0.0182(13) |
| C(19) | 0.0384(15) | 0.062(2) | 0.0389(17) | -0.0021(15) | 0.0166(13) | -0.0065(14) |
| C(20) | 0.0450(16) | 0.0480(17) | 0.0448(18) | 0.0163(14) | 0.0009(14) | -0.0129(14) |
| C(21) | 0.0406(15) | 0.0304(14) | 0.0539(19) | -0.0104(13) | 0.0098(13) | -0.0026(11) |
| C(22) | 0.064(2) | 0.0373(16) | 0.072(2) | -0.0234(17) | 0.0168(18) | -0.0107(15) |
| C(23) | 0.0548(19) | 0.0544(19) | 0.065(2) | -0.0175(17) | 0.0306(17) | -0.0044(15) |
| C(24) | 0.0388(16) | 0.0385(16) | 0.084(3) | 0.0013(16) | 0.0099(16) | 0.0127(13) |
| C(30) | 0.0396(14) | 0.0304(13) | 0.0238(13) | -0.0015(11) | 0.0083(11) | -0.0008(11) |
| C(31) | 0.0468(16) | 0.0316(14) | 0.0409(17) | -0.0040(12) | 0.0139(13) | -0.0090(12) |
| C(32) | 0.0364(15) | 0.0475(17) | 0.0428(18) | -0.0052(13) | 0.0109(13) | -0.0111(12) |
| C(33) | 0.0438(15) | 0.0425(15) | 0.0252(14) | -0.0043(12) | 0.0047(12) | 0.0033(12) |
| C(34) | 0.0485(16) | 0.0292(13) | 0.0464(17) | -0.0074(12) | 0.0126(14) | -0.0039(12) |
| C(35) | 0.0412(15) | 0.0373(15) | 0.0407(17) | -0.0087(12) | 0.0151(13) | -0.0112(11) |
| C(36) | 0.0442(17) | 0.0580(19) | 0.0483(19) | -0.0070(16) | 0.0024(14) | 0.0098(15) |
| C(40) | 0.0336(13) | 0.0200(11) | 0.0425(16) | 0.0024(11) | 0.0114(12) | 0.0027(10) |
| C(41) | 0.0402(15) | 0.0367(15) | 0.0451(18) | 0.0056(13) | 0.0179(13) | 0.0051(12) |
| C(42) | 0.0334(14) | 0.0368(15) | 0.070(2) | 0.0079(15) | 0.0219(15) | 0.0041(12) |
| C(43) | 0.0362(15) | 0.0298(14) | 0.062(2) | 0.0119(14) | 0.0070(14) | 0.0010(11) |
| C(44) | 0.0509(17) | 0.0366(15) | 0.0433(17) | 0.0104(13) | 0.0071(14) | 0.0026(13) |
| C(45) | 0.0396(15) | 0.0332(14) | 0.0494(19) | 0.0038(13) | 0.0189(13) | 0.0058(11) |
| C(46) | 0.0417(17) | 0.063(2) | 0.084(3) | 0.023(2) | -0.0031(17) | 0.0000(16) |

Kristallstruktur von 11:

Tabelle 21: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 11.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|------------|-------------|------------|------------|-----------|
| W(1) | 0.77328(3) | 0.26464(4) | 0.04993(3) | 0.0296(2) | 1 |
| O(1) | 0.6903(8) | 0.1669(12) | -0.0208(8) | 0.058(3) | 1 |
| O(2) | 0.7816(10) | 0.3962(11) | 0.0027(8) | 0.061(3) | 1 |
| P(1) | 1.0538(2) | 0.2064(3) | 0.1341(3) | 0.0263(8) | 1 |
| P(2) | 0.5946(3) | 0.2826(4) | 0.1520(3) | 0.0293(8) | 1 |
| N(1) | 0.9206(10) | 0.1989(11) | 0.1011(8) | 0.035(3) | 1 |
| N(2) | 1.1101(9) | 0.0832(16) | 0.1098(11) | 0.034(4) | 1 |
| N(3) | 1.0940(9) | 0.2243(10) | 0.2351(8) | 0.032(2) | 1 |
| N(4) | 1.1164(8) | 0.3143(8) | 0.0973(6) | 0.0291(19) | 1 |
| N(5) | 0.7087(10) | 0.2976(15) | 0.1317(12) | 0.047(4) | 1 |
| N(6) | 0.5244(11) | 0.4100(14) | 0.1319(12) | 0.037(3) | 1 |
| N(7) | 0.6261(9) | 0.2410(12) | 0.2504(8) | 0.042(2) | 1 |
| N(8) | 0.5006(8) | 0.1817(10) | 0.1036(7) | 0.034(2) | 1 |
| C(1) | 1.2312(14) | 0.0777(19) | 0.1132(19) | 0.043(5) | 1 |
| C(2) | 1.0543(12) | -0.0297(10) | 0.1064(10) | 0.043(3) | 1 |
| C(3) | 1.2166(11) | 0.2200(18) | 0.2809(13) | 0.052(4) | 1 |
| C(4) | 1.0239(11) | 0.2834(16) | 0.2751(10) | 0.044(3) | 1 |
| C(5) | 1.0921(13) | 0.3126(15) | 0.0037(10) | 0.049(4) | 1 |
| C(6) | 1.1089(16) | 0.4359(11) | 0.1284(12) | 0.050(4) | 1 |
| C(7) | 0.572(3) | 0.517(2) | 0.115(3) | 0.114(11) | 1 |
| C(8) | 0.4169(16) | 0.426(2) | 0.1532(18) | 0.054(6) | 1 |
| C(9) | 0.7229(13) | 0.2942(19) | 0.3133(12) | 0.061(5) | 1 |
| C(10) | 0.5442(18) | 0.1879(18) | 0.2854(13) | 0.056(4) | 1 |
| C(11) | 0.5410(15) | 0.0546(10) | 0.1111(9) | 0.038(3) | 1 |
| C(12) | 0.4263(10) | 0.2054(15) | 0.0154(11) | 0.050(4) | 1 |

Tabelle 22: Anisotrope Auslenkungsparameter von 11.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|-----------|------------|-------------|-------------|
| W(1) | 0.0241(2) | 0.0375(3) | 0.0283(3) | 0.0030(2) | 0.01035(17) | 0.00193(19) |
| O(1) | 0.044(5) | 0.078(8) | 0.062(7) | -0.008(6) | 0.030(6) | -0.003(5) |
| O(2) | 0.056(6) | 0.076(7) | 0.055(7) | 0.014(6) | 0.025(6) | 0.006(6) |
| P(1) | 0.0263(12) | 0.0276(17) | 0.026(2) | 0.0011(14) | 0.0103(13) | 0.0013(11) |
| P(2) | 0.0272(11) | 0.0286(18) | 0.032(2) | 0.0010(14) | 0.0097(12) | 0.0020(11) |
| N(1) | 0.051(6) | 0.028(6) | 0.033(8) | 0.010(6) | 0.027(7) | -0.002(5) |
| N(2) | 0.023(4) | 0.052(10) | 0.025(8) | -0.010(6) | 0.008(5) | -0.014(5) |
| N(3) | 0.034(5) | 0.032(5) | 0.028(6) | -0.009(5) | 0.008(5) | -0.004(4) |
| N(4) | 0.039(4) | 0.020(4) | 0.030(5) | -0.006(4) | 0.014(5) | -0.005(4) |
| N(5) | 0.031(5) | 0.046(9) | 0.054(11) | -0.017(7) | -0.001(6) | -0.011(5) |
| N(6) | 0.040(5) | 0.027(6) | 0.049(10) | 0.007(6) | 0.025(6) | 0.009(4) |
| N(7) | 0.041(4) | 0.042(6) | 0.038(6) | -0.009(6) | 0.008(5) | 0.002(5) |
| N(8) | 0.037(5) | 0.039(5) | 0.024(5) | 0.008(4) | 0.010(5) | 0.009(4) |
| C(1) | 0.047(7) | 0.024(8) | 0.066(16) | -0.008(8) | 0.031(9) | 0.003(6) |
| C(2) | 0.058(7) | 0.022(5) | 0.057(9) | 0.000(5) | 0.028(8) | 0.010(5) |
| C(3) | 0.033(5) | 0.056(11) | 0.046(9) | -0.020(9) | -0.016(7) | 0.009(6) |
| C(4) | 0.047(6) | 0.060(10) | 0.026(7) | -0.007(7) | 0.013(7) | 0.009(7) |
| C(5) | 0.048(7) | 0.042(7) | 0.055(10) | 0.005(6) | 0.016(7) | -0.021(6) |
| C(6) | 0.078(10) | 0.020(5) | 0.058(10) | -0.003(6) | 0.034(10) | 0.012(7) |
| C(7) | 0.14(3) | 0.063(12) | 0.18(3) | 0.036(15) | 0.11(3) | 0.016(16) |
| C(8) | 0.056(8) | 0.056(12) | 0.066(15) | 0.013(10) | 0.042(9) | 0.023(7) |
| C(9) | 0.038(6) | 0.081(13) | 0.052(10) | -0.014(9) | 0.001(7) | -0.002(7) |
| C(10) | 0.083(11) | 0.058(10) | 0.042(9) | 0.017(8) | 0.040(10) | 0.002(9) |
| C(11) | 0.063(7) | 0.016(5) | 0.036(7) | 0.004(4) | 0.017(8) | 0.001(6) |
| C(12) | 0.024(5) | 0.067(9) | 0.065(10) | -0.005(8) | 0.025(6) | -0.008(5) |

Kristallstruktur von 12:

Tabelle 23: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 12.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|--------------|-------------|--------------|------------|-----------|
| W(1) | 0.16260(1) | 0.22959(1) | -0.12300(1) | 0.02157(7) | 1 |
| P(1) | 0.26673(12) | 0.42471(10) | 0.11779(9) | 0.0323(3) | 1 |
| P(2) | -0.10772(10) | 0.03860(10) | -0.20930(9) | 0.0264(2) | 1 |
| S(1) | 0.14315(12) | 0.34553(11) | -0.30700(10) | 0.0350(3) | 1 |
| S(2) | 0.39446(10) | 0.09565(10) | -0.14519(9) | 0.0286(2) | 1 |
| O(1) | 0.1650(4) | 0.4607(3) | -0.2625(4) | 0.0531(10) | 1 |
| O(2) | 0.0258(4) | 0.2903(5) | -0.3851(4) | 0.0662(14) | 1 |
| O(3) | 0.4630(3) | 0.1041(3) | -0.0426(3) | 0.0421(9) | 1 |
| O(4) | 0.4691(3) | 0.1265(3) | -0.2119(3) | 0.0408(8) | 1 |
| N(1) | 0.1896(4) | 0.3289(3) | 0.0113(3) | 0.0373(10) | 1 |
| N(2) | 0.4104(4) | 0.4189(4) | 0.1687(4) | 0.0451(12) | 1 |
| N(3) | 0.1908(5) | 0.4226(4) | 0.2116(3) | 0.0469(12) | 1 |
| N(4) | 0.2895(6) | 0.5357(4) | 0.0949(4) | 0.0616(16) | 1 |
| N(5) | 0.0120(4) | 0.1355(3) | -0.1501(3) | 0.0366(10) | 1 |
| N(6) | -0.1740(4) | 0.0289(4) | -0.3311(3) | 0.0370(10) | 1 |
| N(7) | -0.2094(4) | 0.0535(3) | -0.1345(3) | 0.0335(9) | 1 |
| N(8) | -0.0695(4) | -0.0761(3) | -0.2286(3) | 0.0339(9) | 1 |
| N(9) | 0.1585(4) | 0.2976(4) | -0.2165(3) | 0.0405(10) | 1 |
| N(10) | 0.2857(4) | 0.1576(4) | -0.1337(4) | 0.0404(11) | 1 |
| C(1) | 0.4278(6) | 0.3386(6) | 0.2148(6) | 0.0649(19) | 1 |
| C(2) | 0.5112(6) | 0.4341(8) | 0.1128(7) | 0.077(2) | 1 |
| C(3) | 0.2410(9) | 0.4988(8) | 0.3226(5) | 0.088(3) | 1 |
| C(4) | 0.0533(6) | 0.3869(6) | 0.1840(5) | 0.0539(15) | 1 |
| C(5) | 0.3669(12) | 0.6372(6) | 0.1793(8) | 0.129(5) | 1 |
| C(6) | 0.2025(7) | 0.5528(5) | 0.0139(5) | 0.0586(18) | 1 |
| C(7) | -0.3141(6) | -0.0363(5) | -0.1514(7) | 0.0616(19) | 1 |
| C(8) | -0.2184(5) | 0.1569(5) | -0.0631(4) | 0.0399(13) | 1 |
| C(9) | -0.0947(6) | 0.0165(6) | -0.4086(4) | 0.0507(15) | 1 |
| C(10) | -0.2682(7) | 0.0900(6) | -0.3458(5) | 0.064(2) | 1 |
| C(11) | 0.0139(6) | -0.0882(5) | -0.1397(5) | 0.0402(13) | 1 |
| C(12) | -0.1377(5) | -0.1778(4) | -0.3146(5) | 0.0463(14) | 1 |
| C(13) | 0.3146(4) | -0.0409(4) | -0.2176(4) | 0.0271(9) | 1 |
| C(14) | 0.3338(4) | -0.1200(4) | -0.1779(3) | 0.0294(10) | 1 |
| C(15) | 0.2712(5) | -0.2267(4) | -0.2386(4) | 0.0346(11) | 1 |
| C(16) | 0.1900(5) | -0.2555(4) | -0.3390(4) | 0.0360(11) | 1 |
| C(17) | 0.1733(5) | -0.1745(4) | -0.3766(4) | 0.0344(11) | 1 |
| C(18) | 0.2337(5) | -0.0677(4) | -0.3175(4) | 0.0325(10) | 1 |
| C(19) | 0.1231(6) | -0.3702(4) | -0.4052(5) | 0.0457(13) | 1 |
| C(20) | 0.2677(4) | 0.3163(4) | -0.3716(3) | 0.0318(11) | 1 |
| C(21) | 0.3197(5) | 0.2315(5) | -0.3702(4) | 0.0402(12) | 1 |
| C(22) | 0.4127(6) | 0.2083(5) | -0.4253(4) | 0.0466(14) | 1 |
| C(23) | 0.4543(5) | 0.2700(5) | -0.4818(4) | 0.0459(14) | 1 |
| C(24) | 0.4021(6) | 0.3555(5) | -0.4814(4) | 0.0473(15) | 1 |
| C(25) | 0.3086(5) | 0.3800(5) | -0.4263(4) | 0.0413(12) | 1 |
| C(26) | 0.5555(7) | 0.2439(8) | -0.5421(6) | 0.072(2) | 1 |

Tabelle 24: Anisotrope Auslenkungsparameter von 12.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|
| W(1) | 0.01802(10) | 0.02079(10) | 0.02333(10) | 0.00591(7) | 0.00460(6) | 0.00270(7) |
| P(1) | 0.0364(6) | 0.0256(6) | 0.0271(6) | 0.0054(5) | 0.0020(5) | 0.0009(5) |
| P(2) | 0.0189(5) | 0.0263(6) | 0.0311(6) | 0.0084(5) | 0.0054(4) | 0.0030(5) |
| S(1) | 0.0325(6) | 0.0428(7) | 0.0345(6) | 0.0201(5) | 0.0073(5) | 0.0099(6) |
| S(2) | 0.0204(5) | 0.0319(6) | 0.0336(5) | 0.0124(5) | 0.0044(4) | 0.0073(5) |
| O(1) | 0.064(3) | 0.046(2) | 0.068(3) | 0.031(2) | 0.030(2) | 0.026(2) |
| O(2) | 0.034(2) | 0.104(4) | 0.051(2) | 0.031(3) | -0.0066(19) | 0.002(2) |
| O(3) | 0.0359(19) | 0.046(2) | 0.0370(19) | 0.0127(16) | -0.0046(16) | 0.0091(18) |
| O(4) | 0.0310(18) | 0.044(2) | 0.052(2) | 0.0227(17) | 0.0158(16) | 0.0075(16) |
| N(1) | 0.037(2) | 0.029(2) | 0.037(2) | 0.0053(17) | 0.0053(18) | 0.0032(19) |
| N(2) | 0.037(2) | 0.055(3) | 0.042(2) | 0.023(2) | 0.0061(19) | 0.002(2) |
| N(3) | 0.042(2) | 0.056(3) | 0.033(2) | 0.003(2) | 0.0095(19) | 0.010(2) |
| N(4) | 0.086(4) | 0.024(2) | 0.054(3) | 0.011(2) | -0.015(3) | -0.005(3) |
| N(5) | 0.031(2) | 0.036(2) | 0.041(2) | 0.0141(18) | 0.0090(17) | 0.0040(19) |
| N(6) | 0.032(2) | 0.039(3) | 0.036(2) | 0.0109(19) | 0.0020(18) | 0.010(2) |
| N(7) | 0.029(2) | 0.027(2) | 0.046(2) | 0.0113(18) | 0.0165(17) | 0.0077(17) |

| | | | | | | |
|-------|------------|----------|----------|------------|------------|------------|
| N(8) | 0.0244(19) | 0.030(2) | 0.043(2) | 0.0099(18) | 0.0059(17) | 0.0069(17) |
| N(9) | 0.044(2) | 0.045(3) | 0.036(2) | 0.0180(19) | 0.0126(19) | 0.010(2) |
| N(10) | 0.031(2) | 0.037(3) | 0.049(3) | 0.011(2) | 0.0066(19) | 0.011(2) |
| C(1) | 0.045(3) | 0.074(5) | 0.090(5) | 0.049(4) | 0.011(3) | 0.017(3) |
| C(2) | 0.042(4) | 0.112(7) | 0.084(5) | 0.049(5) | 0.016(3) | 0.005(4) |
| C(3) | 0.086(6) | 0.107(7) | 0.033(3) | -0.019(4) | 0.015(3) | 0.016(5) |
| C(4) | 0.050(3) | 0.062(4) | 0.057(4) | 0.023(3) | 0.021(3) | 0.024(3) |
| C(5) | 0.191(12) | 0.029(4) | 0.103(7) | 0.014(4) | -0.060(7) | -0.028(6) |
| C(6) | 0.080(5) | 0.034(3) | 0.058(4) | 0.019(3) | 0.001(3) | 0.013(3) |
| C(7) | 0.039(3) | 0.039(3) | 0.108(5) | 0.019(3) | 0.042(3) | 0.004(3) |
| C(8) | 0.038(3) | 0.039(3) | 0.042(3) | 0.009(2) | 0.014(2) | 0.014(2) |
| C(9) | 0.057(4) | 0.059(4) | 0.036(3) | 0.020(3) | 0.011(3) | 0.010(3) |
| C(10) | 0.068(4) | 0.073(5) | 0.049(3) | 0.020(3) | -0.003(3) | 0.032(4) |
| C(11) | 0.037(3) | 0.043(3) | 0.046(3) | 0.017(2) | 0.009(2) | 0.020(3) |
| C(12) | 0.042(3) | 0.029(3) | 0.059(3) | 0.007(2) | 0.008(3) | 0.009(2) |
| C(13) | 0.022(2) | 0.037(3) | 0.028(2) | 0.0155(19) | 0.0088(17) | 0.0104(19) |
| C(14) | 0.026(2) | 0.040(3) | 0.029(2) | 0.0183(19) | 0.0087(18) | 0.013(2) |
| C(15) | 0.039(3) | 0.040(3) | 0.039(3) | 0.022(2) | 0.019(2) | 0.023(2) |
| C(16) | 0.040(3) | 0.037(3) | 0.035(2) | 0.012(2) | 0.017(2) | 0.014(2) |
| C(17) | 0.033(2) | 0.038(3) | 0.028(2) | 0.011(2) | 0.0023(19) | 0.004(2) |
| C(18) | 0.033(2) | 0.036(3) | 0.035(2) | 0.020(2) | 0.0052(19) | 0.013(2) |
| C(19) | 0.055(3) | 0.033(3) | 0.052(3) | 0.015(2) | 0.023(3) | 0.013(3) |
| C(20) | 0.031(2) | 0.035(3) | 0.024(2) | 0.0078(18) | 0.0031(18) | 0.003(2) |
| C(21) | 0.043(3) | 0.041(3) | 0.040(3) | 0.018(2) | 0.010(2) | 0.011(3) |
| C(22) | 0.048(3) | 0.054(4) | 0.039(3) | 0.015(3) | 0.011(2) | 0.016(3) |
| C(23) | 0.036(3) | 0.061(4) | 0.031(2) | 0.007(2) | 0.008(2) | 0.007(3) |
| C(24) | 0.046(3) | 0.055(4) | 0.038(3) | 0.018(3) | 0.014(2) | -0.003(3) |
| C(25) | 0.047(3) | 0.042(3) | 0.037(3) | 0.018(2) | 0.013(2) | 0.009(3) |
| C(26) | 0.063(4) | 0.097(6) | 0.054(4) | 0.017(4) | 0.028(3) | 0.023(4) |

Kristallstruktur von 13:

Tabelle 25: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 13.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Mo(1) | 0.22605(1) | 0.12491(2) | 0.64215(1) | 0.02507(11) |
| P(1) | 0.28351(4) | -0.18478(8) | 0.80958(4) | 0.02437(15) |
| O(1) | 0.28770(12) | -0.0144(2) | 0.75534(10) | 0.0272(3) |
| O(2) | 0.11468(13) | -0.1365(2) | 0.62909(13) | 0.0364(4) |
| O(3) | 0.09557(16) | 0.2487(3) | 0.60689(13) | 0.0462(5) |
| O(4) | 0.11388(15) | 0.2043(3) | 0.70321(13) | 0.0464(5) |
| O(5) | 0.29784(13) | -0.0412(3) | 0.57599(11) | 0.0360(4) |
| O(6) | 0.22503(15) | 0.0766(3) | 0.51719(11) | 0.0413(4) |
| O(7) | 0.31201(16) | 0.2922(3) | 0.66292(13) | 0.0476(5) |
| C(1) | 0.41034(19) | -0.2921(3) | 0.82131(16) | 0.0325(5) |
| C(2) | 0.4410(2) | -0.3316(4) | 0.72995(18) | 0.0345(5) |
| C(3) | 0.4169(3) | -0.4582(5) | 0.8805(2) | 0.0536(9) |
| C(4) | 0.2565(2) | -0.1267(3) | 0.91946(17) | 0.0347(6) |
| C(5) | 0.1550(3) | -0.0198(5) | 0.9103(2) | 0.0512(8) |
| C(6) | 0.3480(3) | -0.0269(6) | 0.9726(2) | 0.0588(9) |
| C(7) | 0.1813(2) | -0.3321(4) | 0.75537(18) | 0.0346(5) |
| C(8) | 0.1565(2) | -0.3082(3) | 0.65339(18) | 0.0377(6) |
| C(9) | 0.0024(2) | -0.1280(5) | 0.6161(3) | 0.0517(8) |

Tabelle 26: Anisotrope Auslenkungsparameter von 13.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| Mo(1) | 0.03299(15) | 0.02014(15) | 0.02127(14) | 0.00128(6) | 0.00226(9) | -0.00292(7) |
| P(1) | 0.0300(3) | 0.0214(3) | 0.0226(3) | 0.0021(2) | 0.0071(2) | 0.0028(2) |
| O(1) | 0.0345(8) | 0.0241(8) | 0.0216(7) | 0.0024(6) | 0.0007(6) | -0.0054(6) |
| O(2) | 0.0278(9) | 0.0326(10) | 0.0463(11) | 0.0030(7) | -0.0009(8) | -0.0078(7) |
| O(3) | 0.0545(11) | 0.0412(10) | 0.0401(10) | 0.0053(8) | 0.0001(9) | 0.0163(9) |
| O(4) | 0.0556(11) | 0.0466(12) | 0.0386(10) | -0.0027(9) | 0.0124(8) | 0.0150(9) |
| O(5) | 0.0360(9) | 0.0449(11) | 0.0277(8) | -0.0016(7) | 0.0074(7) | 0.0044(8) |
| O(6) | 0.0509(11) | 0.0484(11) | 0.0234(8) | 0.0028(8) | 0.0028(7) | 0.0041(9) |
| O(7) | 0.0630(12) | 0.0331(11) | 0.0419(10) | 0.0079(8) | -0.0043(9) | -0.0205(9) |
| C(1) | 0.0327(12) | 0.0335(14) | 0.0313(12) | -0.0007(10) | 0.0056(10) | 0.0061(10) |
| C(2) | 0.0333(13) | 0.0342(14) | 0.0384(14) | -0.0037(12) | 0.0129(11) | 0.0011(12) |
| C(3) | 0.060(2) | 0.064(2) | 0.0406(15) | 0.0209(15) | 0.0202(14) | 0.0354(18) |
| C(4) | 0.0505(16) | 0.0288(14) | 0.0274(13) | 0.0072(10) | 0.0145(11) | 0.0122(11) |
| C(5) | 0.060(2) | 0.053(2) | 0.0457(17) | 0.0018(15) | 0.0231(15) | 0.0254(17) |
| C(6) | 0.073(2) | 0.071(3) | 0.0325(16) | -0.0156(16) | 0.0077(15) | 0.006(2) |
| C(7) | 0.0373(13) | 0.0229(12) | 0.0446(15) | 0.0040(11) | 0.0098(11) | -0.0058(11) |
| C(8) | 0.0441(14) | 0.0254(13) | 0.0427(14) | -0.0053(11) | 0.0049(11) | -0.0093(11) |
| C(9) | 0.0299(14) | 0.059(2) | 0.064(2) | 0.0099(16) | 0.0023(14) | -0.0078(13) |

Kristallstruktur von 14:

Tabelle 27: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 14.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|-------------|-------------|------------|------------|
| P(1) | 0.54968(14) | 0.77104(13) | 0.56154(7) | 0.0331(4) |
| C(1) | 0.5677(6) | 0.9002(5) | 0.6097(3) | 0.0357(14) |
| C(10) | 0.6925(6) | 0.9402(5) | 0.6495(3) | 0.0362(14) |
| C(11) | 0.6904(7) | 1.0524(6) | 0.6872(3) | 0.0414(15) |
| C(12) | 0.8039(7) | 1.0927(6) | 0.7277(3) | 0.0496(17) |
| C(13) | 0.9290(7) | 1.0278(7) | 0.7317(3) | 0.0542(18) |
| C(14) | 0.9339(7) | 0.9192(7) | 0.6931(3) | 0.0523(18) |
| C(15) | 0.8205(6) | 0.8775(6) | 0.6533(3) | 0.0402(15) |
| C(20) | 0.6200(5) | 0.6379(5) | 0.6071(3) | 0.0334(14) |
| C(21) | 0.7126(6) | 0.5566(6) | 0.5755(4) | 0.0452(15) |
| C(22) | 0.7652(8) | 0.4581(6) | 0.6135(4) | 0.0565(19) |
| C(23) | 0.7271(8) | 0.4409(7) | 0.6842(4) | 0.059(2) |
| C(24) | 0.6362(7) | 0.5187(7) | 0.7159(4) | 0.061(2) |
| C(25) | 0.5867(7) | 0.6192(6) | 0.6787(4) | 0.0498(17) |
| C(30) | 0.3625(5) | 0.7493(5) | 0.5437(3) | 0.0341(14) |
| C(31) | 0.2966(6) | 0.8249(5) | 0.4941(3) | 0.0435(16) |
| C(32) | 0.1516(7) | 0.8198(6) | 0.4839(4) | 0.0524(18) |
| C(33) | 0.0733(6) | 0.7370(7) | 0.5210(3) | 0.0546(18) |
| C(34) | 0.1380(7) | 0.6604(8) | 0.5697(4) | 0.0567(19) |
| C(35) | 0.2831(7) | 0.6652(6) | 0.5808(3) | 0.0459(16) |
| C(40) | 0.6306(5) | 0.7685(5) | 0.4729(3) | 0.0334(13) |
| C(41) | 0.5986(7) | 0.6826(6) | 0.4203(3) | 0.0491(17) |
| C(42) | 0.6666(8) | 0.6836(7) | 0.3558(3) | 0.057(2) |
| C(43) | 0.7669(7) | 0.7691(7) | 0.3423(4) | 0.0591(19) |
| C(44) | 0.7973(7) | 0.8565(7) | 0.3930(4) | 0.0508(18) |
| C(45) | 0.7297(6) | 0.8561(6) | 0.4582(3) | 0.0402(15) |

Tabelle 28: Anisotrope Auslenkungsparameter von 14.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| P(1) | 0.0339(8) | 0.0331(9) | 0.0324(8) | -0.0003(8) | 0.0046(6) | -0.0002(7) |
| C(1) | 0.029(3) | 0.037(3) | 0.041(4) | -0.006(3) | 0.006(3) | 0.003(3) |
| C(10) | 0.039(3) | 0.042(4) | 0.027(3) | -0.001(3) | 0.008(3) | -0.004(3) |
| C(11) | 0.048(4) | 0.038(4) | 0.038(4) | -0.008(3) | 0.004(3) | 0.000(3) |
| C(12) | 0.071(5) | 0.036(4) | 0.042(4) | -0.007(3) | 0.001(3) | -0.015(4) |
| C(13) | 0.053(4) | 0.064(5) | 0.045(4) | -0.004(4) | -0.005(3) | -0.016(4) |
| C(14) | 0.040(4) | 0.063(5) | 0.054(4) | 0.006(4) | -0.003(3) | -0.005(4) |
| C(15) | 0.041(4) | 0.038(4) | 0.042(4) | -0.005(3) | 0.001(3) | 0.001(3) |
| C(20) | 0.034(3) | 0.033(3) | 0.033(3) | -0.003(3) | 0.001(3) | 0.003(3) |
| C(21) | 0.048(4) | 0.038(4) | 0.049(4) | 0.005(3) | -0.006(3) | 0.000(3) |
| C(22) | 0.066(5) | 0.039(4) | 0.064(5) | -0.015(4) | -0.007(4) | 0.010(4) |
| C(23) | 0.063(5) | 0.043(5) | 0.070(6) | 0.007(4) | -0.023(4) | 0.003(4) |
| C(24) | 0.064(5) | 0.070(5) | 0.050(5) | 0.025(4) | -0.008(4) | 0.011(4) |
| C(25) | 0.044(4) | 0.055(5) | 0.050(4) | 0.001(4) | 0.002(3) | 0.015(3) |
| C(30) | 0.035(3) | 0.038(4) | 0.030(3) | -0.003(3) | 0.005(2) | -0.002(3) |
| C(31) | 0.044(4) | 0.032(3) | 0.055(4) | 0.005(3) | 0.004(3) | -0.006(3) |
| C(32) | 0.039(4) | 0.049(4) | 0.069(5) | 0.004(4) | -0.004(3) | 0.008(3) |
| C(33) | 0.032(3) | 0.080(5) | 0.052(4) | -0.015(4) | 0.000(3) | -0.002(4) |
| C(34) | 0.036(4) | 0.083(6) | 0.052(4) | 0.001(4) | 0.014(3) | -0.011(4) |
| C(35) | 0.049(4) | 0.050(4) | 0.039(4) | 0.011(3) | 0.006(3) | -0.002(3) |
| C(40) | 0.033(3) | 0.035(3) | 0.032(3) | -0.005(3) | 0.002(2) | -0.001(3) |
| C(41) | 0.054(4) | 0.048(4) | 0.045(4) | -0.005(3) | 0.006(3) | -0.012(3) |
| C(42) | 0.080(5) | 0.063(5) | 0.029(4) | -0.016(4) | 0.004(4) | 0.000(4) |
| C(43) | 0.066(4) | 0.075(5) | 0.037(4) | -0.001(4) | 0.018(3) | -0.004(4) |
| C(44) | 0.046(4) | 0.059(5) | 0.047(4) | 0.007(4) | 0.009(3) | -0.010(4) |
| C(45) | 0.046(4) | 0.038(4) | 0.036(4) | 0.001(3) | 0.003(3) | -0.005(3) |

Kristallstruktur von 15:

Tabelle 29: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 15.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|-------------|------------|------------|-------------|
| I(1) | -0.15377(2) | 0.75485(2) | 1.06305(2) | 0.04425(10) |
| P(1) | -0.12705(7) | 0.67116(7) | 1.32284(6) | 0.02608(14) |
| C(1) | -0.2185(3) | 0.7701(3) | 1.2506(3) | 0.0378(6) |
| C(10) | -0.1873(3) | 0.4653(3) | 1.2160(3) | 0.0295(5) |
| C(11) | -0.0970(3) | 0.3641(3) | 1.2293(3) | 0.0354(6) |
| C(12) | -0.1512(4) | 0.2060(3) | 1.1535(3) | 0.0434(7) |
| C(13) | -0.2928(4) | 0.1487(3) | 1.0637(3) | 0.0447(7) |
| C(14) | -0.3820(4) | 0.2475(4) | 1.0480(3) | 0.0449(7) |
| C(15) | -0.3305(3) | 0.4071(3) | 1.1249(3) | 0.0379(6) |
| C(20) | 0.0855(3) | 0.7079(3) | 1.3632(3) | 0.0300(5) |
| C(21) | 0.1678(3) | 0.6693(3) | 1.2539(3) | 0.0381(6) |
| C(22) | 0.3305(4) | 0.7109(4) | 1.2828(4) | 0.0458(7) |
| C(23) | 0.4110(3) | 0.7893(4) | 1.4169(4) | 0.0482(8) |
| C(24) | 0.3314(4) | 0.8252(3) | 1.5247(4) | 0.0463(7) |
| C(25) | 0.1685(3) | 0.7848(3) | 1.4974(3) | 0.0354(6) |
| C(30) | -0.1944(3) | 0.7124(3) | 1.4833(3) | 0.0276(5) |
| C(31) | -0.2703(3) | 0.5945(3) | 1.5104(3) | 0.0326(5) |
| C(32) | -0.3281(3) | 0.6297(3) | 1.6309(3) | 0.0388(6) |
| C(33) | -0.3101(3) | 0.7819(3) | 1.7255(3) | 0.0396(6) |
| C(34) | -0.2337(3) | 0.9001(3) | 1.7005(3) | 0.0387(6) |
| C(35) | -0.1752(3) | 0.8661(3) | 1.5798(3) | 0.0340(6) |

Tabelle 30: Anisotrope Auslenkungsparameter von 15.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| I(1) | 0.05974(15) | 0.04373(14) | 0.03893(13) | 0.02385(10) | 0.01433(9) | 0.01789(9) |
| P(1) | 0.0263(3) | 0.0222(3) | 0.0293(3) | 0.0099(2) | 0.0081(2) | 0.0058(2) |
| C(1) | 0.0452(15) | 0.0352(14) | 0.0384(15) | 0.0166(12) | 0.0137(12) | 0.0182(12) |
| C(10) | 0.0311(12) | 0.0255(11) | 0.0292(12) | 0.0091(10) | 0.0098(10) | 0.0040(10) |
| C(11) | 0.0374(15) | 0.0289(13) | 0.0389(14) | 0.0128(11) | 0.0095(12) | 0.0085(11) |
| C(12) | 0.0584(19) | 0.0275(13) | 0.0471(17) | 0.0142(12) | 0.0222(14) | 0.0145(13) |
| C(13) | 0.0579(19) | 0.0271(14) | 0.0401(15) | 0.0065(12) | 0.0201(14) | -0.0007(12) |
| C(14) | 0.0417(16) | 0.0397(16) | 0.0382(15) | 0.0087(13) | 0.0036(13) | -0.0079(13) |
| C(15) | 0.0368(14) | 0.0342(14) | 0.0391(15) | 0.0137(12) | 0.0078(12) | 0.0037(12) |
| C(20) | 0.0271(12) | 0.0235(11) | 0.0408(14) | 0.0147(10) | 0.0084(10) | 0.0060(9) |
| C(21) | 0.0372(14) | 0.0403(15) | 0.0441(16) | 0.0212(13) | 0.0167(13) | 0.0144(12) |
| C(22) | 0.0353(15) | 0.0499(17) | 0.068(2) | 0.0347(16) | 0.0260(15) | 0.0169(13) |
| C(23) | 0.0274(14) | 0.0406(15) | 0.081(2) | 0.0303(16) | 0.0094(14) | 0.0078(12) |
| C(24) | 0.0333(15) | 0.0358(15) | 0.058(2) | 0.0128(14) | -0.0025(14) | 0.0059(12) |
| C(25) | 0.0335(14) | 0.0306(13) | 0.0406(15) | 0.0135(11) | 0.0079(11) | 0.0078(11) |
| C(30) | 0.0254(11) | 0.0286(12) | 0.0294(12) | 0.0119(10) | 0.0081(9) | 0.0075(9) |
| C(31) | 0.0345(13) | 0.0271(13) | 0.0380(14) | 0.0145(11) | 0.0099(11) | 0.0081(10) |
| C(32) | 0.0406(15) | 0.0399(15) | 0.0425(15) | 0.0229(13) | 0.0143(12) | 0.0078(12) |
| C(33) | 0.0428(15) | 0.0475(16) | 0.0314(14) | 0.0175(12) | 0.0125(12) | 0.0129(13) |
| C(34) | 0.0446(15) | 0.0322(14) | 0.0331(14) | 0.0072(12) | 0.0100(12) | 0.0097(12) |
| C(35) | 0.0360(14) | 0.0271(13) | 0.0374(14) | 0.0122(11) | 0.0104(11) | 0.0051(10) |

Kristallstruktur von 16:

Tabelle 31: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 16.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|------------|--------------|-------------|-----------|
| P(1) | 0.80153(4) | 0.36036(6) | 0.10984(2) | 0.02790(13) | 1 |
| Si(1) | 0.55357(4) | 0.29679(7) | 0.16195(3) | 0.03991(17) | 1 |
| C(1) | 0.70756(15) | 0.2814(3) | 0.16070(11) | 0.0361(5) | 1 |
| C(2) | 0.4801(3) | 0.1210(4) | 0.1316(3) | 0.0914(12) | 1 |
| C(3) | 0.5118(3) | 0.3226(6) | 0.25318(17) | 0.0851(12) | 1 |
| C(4) | 0.4907(2) | 0.4592(4) | 0.11111(18) | 0.0588(7) | 1 |
| C(5) | 0.94622(14) | 0.3567(2) | 0.14802(9) | 0.0316(4) | 1 |
| C(6) | 0.97754(18) | 0.2497(3) | 0.19678(13) | 0.0579(7) | 1 |
| C(7) | 1.0888(2) | 0.2464(4) | 0.22537(16) | 0.0774(9) | 1 |
| C(8) | 1.16703(18) | 0.3512(4) | 0.20573(14) | 0.0647(8) | 1 |
| C(9) | 1.13647(18) | 0.4584(3) | 0.15830(14) | 0.0578(7) | 1 |
| C(10) | 1.02664(16) | 0.4619(3) | 0.12895(12) | 0.0456(6) | 1 |
| C(11) | 0.81536(15) | 0.2747(2) | 0.02483(10) | 0.0324(4) | 1 |
| C(12) | 0.71595(19) | 0.2552(3) | -0.01666(11) | 0.0433(5) | 1 |
| C(13) | 0.7176(2) | 0.1802(3) | -0.07868(12) | 0.0523(6) | 1 |
| C(14) | 0.8184(2) | 0.1211(3) | -0.10056(13) | 0.0566(7) | 1 |
| C(15) | 0.9179(2) | 0.1388(3) | -0.06080(12) | 0.0541(6) | 1 |
| C(16) | 0.91696(18) | 0.2158(2) | 0.00161(11) | 0.0412(5) | 1 |
| C(17) | 0.77110(14) | 0.5585(2) | 0.09232(10) | 0.0315(4) | 1 |
| C(18) | 0.74542(18) | 0.6506(3) | 0.14764(13) | 0.0453(5) | 1 |
| C(19) | 0.7244(2) | 0.8033(3) | 0.13796(16) | 0.0589(7) | 1 |
| C(20) | 0.7286(2) | 0.8667(3) | 0.07394(16) | 0.0593(7) | 1 |
| C(21) | 0.7544(2) | 0.7777(3) | 0.01885(15) | 0.0562(7) | 1 |
| C(22) | 0.77610(17) | 0.6233(3) | 0.02768(12) | 0.0420(5) | 1 |

Tabelle 32: Anisotrope Auslenkungsparameter von 16.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|
| P(1) | 0.0251(2) | 0.0322(3) | 0.0266(3) | 0.0009(2) | 0.00318(17) | -0.00130(19) |
| Si(1) | 0.0252(2) | 0.0467(4) | 0.0481(4) | 0.0092(3) | 0.0045(2) | -0.0008(2) |
| C(1) | 0.0297(9) | 0.0427(13) | 0.0362(12) | 0.0124(10) | 0.0039(8) | 0.0018(9) |
| C(2) | 0.0457(15) | 0.068(2) | 0.159(4) | -0.012(2) | -0.012(2) | -0.0144(15) |
| C(3) | 0.0408(14) | 0.152(4) | 0.0648(19) | 0.026(2) | 0.0224(13) | 0.025(2) |
| C(4) | 0.0352(13) | 0.078(2) | 0.063(2) | 0.0202(16) | 0.0011(12) | 0.0151(13) |
| C(5) | 0.0271(8) | 0.0402(11) | 0.0279(10) | -0.0055(9) | 0.0042(7) | 0.0002(8) |
| C(6) | 0.0357(11) | 0.0750(18) | 0.0622(16) | 0.0236(14) | -0.0045(11) | -0.0062(11) |
| C(7) | 0.0460(14) | 0.112(3) | 0.073(2) | 0.0338(19) | -0.0156(13) | 0.0024(15) |
| C(8) | 0.0265(11) | 0.110(2) | 0.0568(16) | -0.0087(16) | -0.0059(10) | -0.0014(13) |
| C(9) | 0.0326(11) | 0.0798(19) | 0.0615(16) | -0.0097(15) | 0.0061(11) | -0.0149(12) |
| C(10) | 0.0338(10) | 0.0546(15) | 0.0485(14) | 0.0039(12) | 0.0034(9) | -0.0070(10) |
| C(11) | 0.0389(10) | 0.0285(11) | 0.0301(11) | 0.0021(9) | 0.0048(8) | -0.0059(8) |
| C(12) | 0.0431(12) | 0.0471(13) | 0.0396(13) | -0.0034(11) | 0.0015(10) | -0.0067(10) |
| C(13) | 0.0677(15) | 0.0506(15) | 0.0380(13) | -0.0055(11) | -0.0049(12) | -0.0161(12) |
| C(14) | 0.0916(19) | 0.0459(15) | 0.0331(13) | -0.0119(12) | 0.0110(12) | -0.0095(13) |
| C(15) | 0.0685(15) | 0.0516(15) | 0.0440(14) | -0.0070(13) | 0.0200(12) | 0.0043(13) |
| C(16) | 0.0457(12) | 0.0425(13) | 0.0360(12) | -0.0022(10) | 0.0085(10) | -0.0013(10) |
| C(17) | 0.0275(9) | 0.0329(11) | 0.0339(11) | 0.0005(9) | 0.0008(7) | -0.0022(8) |
| C(18) | 0.0532(12) | 0.0412(13) | 0.0415(14) | -0.0060(12) | 0.0032(10) | 0.0015(10) |
| C(19) | 0.0683(15) | 0.0404(14) | 0.0682(19) | -0.0137(15) | 0.0051(13) | 0.0066(12) |
| C(20) | 0.0600(14) | 0.0312(13) | 0.086(2) | 0.0014(15) | -0.0050(13) | 0.0031(11) |
| C(21) | 0.0662(15) | 0.0446(15) | 0.0571(17) | 0.0171(14) | -0.0045(13) | -0.0018(11) |
| C(22) | 0.0478(12) | 0.0387(13) | 0.0395(13) | 0.0014(11) | 0.0021(9) | -0.0010(10) |

Kristallstruktur von 17:

Tabelle 33: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 17.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|------------|-------------|-------------|-------------|
| I(1) | 0.35581(2) | 0.99321(3) | 0.11220(2) | 0.04185(14) |
| P(1) | 0.24341(8) | 1.09691(11) | -0.05459(6) | 0.0257(3) |
| C(1) | 0.2371(3) | 1.1113(4) | 0.0439(2) | 0.0281(9) |
| C(2) | 0.2951(4) | 1.4016(6) | 0.1233(3) | 0.0586(14) |
| C(3) | 0.1602(4) | 1.2000(6) | 0.1950(2) | 0.0504(13) |
| C(4) | 0.0812(4) | 1.3530(5) | 0.0472(3) | 0.0529(13) |
| C(10) | 0.2622(3) | 0.9115(4) | -0.0810(2) | 0.0306(9) |
| C(11) | 0.1993(4) | 0.8094(5) | -0.0568(3) | 0.0480(12) |
| C(12) | 0.2133(5) | 0.6671(5) | -0.0725(3) | 0.0559(14) |
| C(13) | 0.2924(4) | 0.6261(6) | -0.1113(3) | 0.0477(13) |
| C(14) | 0.3570(4) | 0.7254(5) | -0.1333(3) | 0.0443(12) |
| C(15) | 0.3415(4) | 0.8675(5) | -0.1193(3) | 0.0409(11) |
| C(20) | 0.3410(3) | 1.1932(4) | -0.0979(2) | 0.0267(9) |
| C(21) | 0.3430(3) | 1.1976(5) | -0.1789(2) | 0.0374(11) |
| C(22) | 0.4154(4) | 1.2767(5) | -0.2096(3) | 0.0432(12) |
| C(23) | 0.4879(4) | 1.3475(5) | -0.1594(3) | 0.0421(11) |
| C(24) | 0.4890(3) | 1.3408(5) | -0.0779(3) | 0.0395(11) |
| C(25) | 0.4146(3) | 1.2641(4) | -0.0478(2) | 0.0321(10) |
| C(30) | 0.1246(3) | 1.1629(5) | -0.1083(2) | 0.0300(10) |
| C(31) | 0.1192(4) | 1.2872(6) | -0.1528(3) | 0.0421(12) |
| C(32) | 0.0281(4) | 1.3418(6) | -0.1861(3) | 0.0532(14) |
| C(33) | -0.0601(4) | 1.2747(7) | -0.1770(3) | 0.0550(15) |
| C(34) | -0.0572(4) | 1.1506(6) | -0.1337(3) | 0.0546(14) |
| C(35) | 0.0343(4) | 1.0959(5) | -0.0998(3) | 0.0419(12) |
| Si(1) | 0.19542(9) | 1.26517(13) | 0.09893(6) | 0.0308(3) |

Tabelle 34: Anisotrope Auslenkungsparameter von 17.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-----------|-----------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| I(1) | 0.0401(2) | 0.0476(2) | 0.03602(18) | 0.00779(13) | -0.00049(12) | 0.00779(16) |
| P(1) | 0.0267(6) | 0.0258(5) | 0.0252(5) | 0.0003(4) | 0.0058(4) | -0.0030(5) |
| C(1) | 0.027(2) | 0.030(2) | 0.0262(18) | 0.0037(17) | 0.0018(15) | 0.003(2) |
| C(2) | 0.061(3) | 0.052(3) | 0.067(3) | -0.024(3) | 0.022(3) | -0.014(3) |
| C(3) | 0.063(3) | 0.056(3) | 0.036(2) | -0.006(2) | 0.019(2) | -0.003(3) |
| C(4) | 0.064(3) | 0.047(3) | 0.048(3) | -0.008(2) | 0.008(2) | 0.011(3) |
| C(10) | 0.030(2) | 0.029(2) | 0.033(2) | -0.0001(18) | 0.0028(17) | -0.004(2) |
| C(11) | 0.047(3) | 0.035(3) | 0.064(3) | 0.003(2) | 0.018(2) | -0.002(3) |
| C(12) | 0.059(4) | 0.032(3) | 0.080(4) | 0.000(3) | 0.023(3) | -0.013(3) |
| C(13) | 0.057(3) | 0.030(3) | 0.053(3) | -0.006(2) | -0.003(2) | 0.004(3) |
| C(14) | 0.051(3) | 0.034(3) | 0.051(3) | -0.007(2) | 0.017(2) | 0.002(3) |
| C(15) | 0.047(3) | 0.035(3) | 0.044(2) | 0.000(2) | 0.015(2) | -0.004(3) |
| C(20) | 0.025(2) | 0.024(2) | 0.0311(19) | -0.0004(17) | 0.0069(16) | -0.002(2) |
| C(21) | 0.035(3) | 0.043(3) | 0.035(2) | -0.005(2) | 0.0087(19) | -0.010(3) |
| C(22) | 0.048(3) | 0.049(3) | 0.036(2) | 0.002(2) | 0.019(2) | -0.012(3) |
| C(23) | 0.040(3) | 0.036(2) | 0.055(3) | 0.003(2) | 0.022(2) | -0.008(3) |
| C(24) | 0.036(3) | 0.036(3) | 0.049(3) | -0.008(2) | 0.014(2) | -0.005(3) |
| C(25) | 0.033(3) | 0.026(2) | 0.039(2) | -0.0018(19) | 0.0119(19) | 0.000(2) |
| C(30) | 0.029(2) | 0.035(2) | 0.0265(19) | -0.0052(17) | 0.0040(16) | -0.001(2) |
| C(31) | 0.038(3) | 0.050(3) | 0.039(2) | 0.012(2) | 0.008(2) | 0.005(3) |
| C(32) | 0.053(4) | 0.059(3) | 0.047(3) | 0.015(3) | 0.005(2) | 0.018(3) |
| C(33) | 0.037(3) | 0.076(4) | 0.049(3) | -0.003(3) | -0.006(2) | 0.017(4) |
| C(34) | 0.033(3) | 0.061(4) | 0.068(3) | -0.005(3) | 0.000(3) | -0.006(3) |
| C(35) | 0.036(3) | 0.039(3) | 0.050(3) | 0.000(2) | 0.004(2) | -0.006(3) |
| Si(1) | 0.0321(7) | 0.0345(6) | 0.0269(5) | -0.0050(5) | 0.0085(4) | -0.0041(6) |

Kristallstruktur von 18:

Tabelle 35: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 18.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------|
| Sn(1) | 0.04601(4) | 0.17280(3) | 0.62685(3) | 0.0457(2) |
| Sn(2) | 0.35661(4) | 0.07545(3) | 0.77780(3) | 0.0459(2) |
| P(1) | 0.09138(14) | 0.30309(12) | 0.82288(11) | 0.0395(3) |
| C(1) | 0.1432(6) | 0.1866(5) | 0.7591(4) | 0.0427(11) |
| C(2) | 0.1056(11) | 0.2914(9) | 0.4802(6) | 0.083(2) |
| C(3) | -0.1892(7) | 0.1983(7) | 0.6517(6) | 0.0702(18) |
| C(4) | 0.1283(9) | -0.0065(8) | 0.6008(7) | 0.0671(18) |
| C(5) | 0.4819(8) | 0.0716(11) | 0.6217(7) | 0.092(3) |
| C(6) | 0.3378(9) | -0.1069(6) | 0.8562(8) | 0.080(2) |
| C(7) | 0.4828(7) | 0.1350(8) | 0.8719(6) | 0.0568(15) |
| C(10) | 0.1706(6) | 0.4386(5) | 0.7664(5) | 0.0455(12) |
| C(11) | 0.2736(7) | 0.4358(6) | 0.6746(5) | 0.0530(13) |
| C(12) | 0.3275(8) | 0.5387(7) | 0.6255(6) | 0.0679(18) |
| C(13) | 0.2790(8) | 0.6450(6) | 0.6680(6) | 0.0633(16) |
| C(14) | 0.1788(7) | 0.6486(6) | 0.7575(6) | 0.0644(17) |
| C(15) | 0.1240(7) | 0.5442(5) | 0.8069(6) | 0.0539(14) |
| C(20) | 0.1315(6) | 0.2555(5) | 0.9627(4) | 0.0472(12) |
| C(21) | 0.2009(7) | 0.3163(7) | 1.0148(5) | 0.0583(15) |
| C(22) | 0.2325(9) | 0.2658(11) | 1.1211(7) | 0.078(3) |
| C(23) | 0.1971(9) | 0.1583(10) | 1.1749(6) | 0.083(3) |
| C(24) | 0.1307(9) | 0.0986(8) | 1.1241(6) | 0.069(2) |
| C(25) | 0.0973(6) | 0.1451(6) | 1.0183(5) | 0.0551(14) |
| C(30) | -0.1056(6) | 0.3712(5) | 0.8305(5) | 0.0435(11) |
| C(31) | -0.1600(7) | 0.4524(6) | 0.7398(5) | 0.0543(14) |
| C(32) | -0.3123(7) | 0.5016(6) | 0.7402(6) | 0.0601(15) |
| C(33) | -0.4083(7) | 0.4683(6) | 0.8300(6) | 0.0617(16) |
| C(34) | -0.3549(7) | 0.3887(6) | 0.9207(6) | 0.0609(15) |
| C(35) | -0.2047(6) | 0.3427(6) | 0.9198(5) | 0.0527(14) |

Tabelle 36: Anisotrope Auslenkungsparameter von 18.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| Sn(1) | 0.0418(3) | 0.0531(3) | 0.0418(3) | 0.00045(18) | -0.01355(17) | -0.01245(18) |
| Sn(2) | 0.0328(3) | 0.0510(3) | 0.0540(3) | -0.01156(19) | -0.01168(18) | -0.00347(17) |
| P(1) | 0.0301(6) | 0.0444(7) | 0.0409(7) | -0.0027(5) | -0.0081(5) | -0.0050(5) |
| C(1) | 0.036(3) | 0.043(3) | 0.047(3) | -0.005(2) | -0.014(2) | -0.003(2) |
| C(2) | 0.097(6) | 0.101(6) | 0.050(4) | 0.014(4) | -0.018(4) | -0.039(5) |
| C(3) | 0.045(3) | 0.088(5) | 0.082(5) | -0.014(4) | -0.021(3) | -0.017(3) |
| C(4) | 0.056(4) | 0.071(4) | 0.079(5) | -0.027(4) | -0.020(4) | -0.003(4) |
| C(5) | 0.046(4) | 0.171(9) | 0.071(5) | -0.053(6) | 0.000(3) | -0.019(5) |
| C(6) | 0.077(5) | 0.050(3) | 0.114(6) | 0.000(4) | -0.048(5) | -0.007(3) |
| C(7) | 0.038(3) | 0.075(4) | 0.063(4) | -0.020(3) | -0.012(3) | -0.012(3) |
| C(10) | 0.033(3) | 0.045(3) | 0.055(3) | -0.003(2) | -0.011(2) | -0.004(2) |
| C(11) | 0.045(3) | 0.052(3) | 0.058(3) | -0.005(3) | -0.003(3) | -0.010(2) |
| C(12) | 0.052(4) | 0.073(4) | 0.071(4) | 0.003(3) | 0.002(3) | -0.020(3) |
| C(13) | 0.054(4) | 0.055(3) | 0.079(4) | 0.005(3) | -0.014(3) | -0.020(3) |
| C(14) | 0.045(3) | 0.055(3) | 0.094(5) | -0.009(3) | -0.021(3) | -0.007(3) |
| C(15) | 0.039(3) | 0.047(3) | 0.072(4) | -0.014(3) | -0.004(3) | -0.001(2) |
| C(20) | 0.033(3) | 0.060(3) | 0.045(3) | -0.010(2) | -0.008(2) | -0.001(2) |
| C(21) | 0.045(3) | 0.071(4) | 0.059(4) | -0.019(3) | -0.014(3) | 0.001(3) |
| C(22) | 0.053(4) | 0.120(8) | 0.066(5) | -0.041(5) | -0.025(4) | 0.009(4) |
| C(23) | 0.060(4) | 0.123(7) | 0.047(4) | -0.009(4) | -0.018(3) | 0.015(4) |

| | | | | | | |
|-------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| C(24) | 0.056(4) | 0.076(5) | 0.053(4) | 0.008(3) | -0.008(3) | 0.009(4) |
| C(25) | 0.039(3) | 0.065(4) | 0.051(3) | -0.002(3) | -0.007(2) | 0.000(3) |
| C(30) | 0.033(3) | 0.047(3) | 0.050(3) | -0.006(2) | -0.012(2) | -0.008(2) |
| C(31) | 0.040(3) | 0.057(3) | 0.058(3) | 0.005(3) | -0.011(3) | -0.006(2) |
| C(32) | 0.041(3) | 0.054(3) | 0.077(4) | 0.004(3) | -0.021(3) | -0.001(2) |
| C(33) | 0.032(3) | 0.062(4) | 0.083(5) | -0.004(3) | -0.015(3) | 0.002(3) |
| C(34) | 0.038(3) | 0.069(4) | 0.067(4) | -0.008(3) | 0.003(3) | -0.008(3) |
| C(35) | 0.040(3) | 0.062(3) | 0.048(3) | 0.003(3) | -0.011(2) | -0.004(3) |

Kristallstruktur von 19:

Tabelle 37: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 19.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|-------------|------------|-------------|-------------|
| Re(1) | 0.29300(2) | 0.63392(3) | 0.09481(2) | 0.03415(19) |
| P(1) | 0.12770(13) | 0.7716(2) | 0.06238(13) | 0.0308(5) |
| N(1) | 0.3322(5) | 0.7944(7) | 0.1087(6) | 0.047(2) |
| N(2) | 0.3164(5) | 0.5177(8) | 0.1665(6) | 0.052(2) |
| N(3) | 0.3139(5) | 0.5721(9) | 0.0038(6) | 0.054(2) |
| C(1) | 0.3855(6) | 0.8936(10) | 0.0821(8) | 0.056(3) |
| C(2) | 0.3549(10) | 0.963(2) | 0.0102(12) | 0.122(8) |
| C(3) | 0.4555(8) | 0.8243(14) | 0.0660(12) | 0.090(6) |
| C(4) | 0.3950(10) | 1.0009(16) | 0.1454(13) | 0.119(8) |
| C(5) | 0.3547(9) | 0.4802(12) | 0.2369(8) | 0.068(4) |
| C(6) | 0.3945(11) | 0.6001(15) | 0.2751(10) | 0.097(6) |
| C(7) | 0.4044(13) | 0.3628(19) | 0.2197(12) | 0.123(8) |
| C(8) | 0.2976(12) | 0.4305(17) | 0.2921(9) | 0.098(6) |
| C(9) | 0.3401(7) | 0.4740(11) | -0.0502(7) | 0.054(3) |
| C(10) | 0.3696(15) | 0.3506(18) | -0.0080(15) | 0.127(9) |
| C(11) | 0.2789(13) | 0.434(2) | -0.1017(15) | 0.169(14) |
| C(12) | 0.3967(16) | 0.536(2) | -0.0955(13) | 0.144(11) |
| C(13) | 0.1839(6) | 0.6551(9) | 0.1032(6) | 0.043(2) |
| C(20) | 0.1536(5) | 0.9466(8) | 0.0811(5) | 0.0294(19) |
| C(21) | 0.1377(6) | 1.0504(10) | 0.0323(7) | 0.048(3) |
| C(22) | 0.1584(7) | 1.1837(11) | 0.0500(8) | 0.059(3) |
| C(23) | 0.1896(7) | 1.2120(10) | 0.1217(7) | 0.057(3) |
| C(24) | 0.2048(7) | 1.1090(10) | 0.1711(6) | 0.049(3) |
| C(25) | 0.1895(6) | 0.9743(10) | 0.1504(6) | 0.042(2) |
| C(30) | 0.0379(5) | 0.7503(10) | 0.0992(5) | 0.037(2) |
| C(31) | -0.0005(6) | 0.8597(10) | 0.1303(6) | 0.044(2) |
| C(32) | -0.0678(6) | 0.8404(11) | 0.1610(6) | 0.048(3) |
| C(33) | -0.0991(7) | 0.7112(14) | 0.1586(8) | 0.064(4) |
| C(34) | -0.0616(7) | 0.6028(13) | 0.1264(8) | 0.060(3) |
| C(35) | 0.0060(7) | 0.6231(10) | 0.0974(8) | 0.056(3) |
| C(40) | 0.1142(6) | 0.7712(9) | -0.0417(6) | 0.038(2) |
| C(41) | 0.0450(7) | 0.7756(11) | -0.0748(7) | 0.051(3) |
| C(42) | 0.0379(8) | 0.7779(12) | -0.1550(7) | 0.058(3) |
| C(43) | 0.0964(8) | 0.7731(12) | -0.1989(7) | 0.060(3) |
| C(44) | 0.1656(7) | 0.7662(13) | -0.1662(7) | 0.058(3) |
| C(45) | 0.1749(6) | 0.7624(11) | -0.0877(6) | 0.048(3) |

Tabelle 38: Anisotrope Auslenkungsparameter von 19.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|--------------|-------------|
| Re(1) | 0.0271(2) | 0.0270(2) | 0.0481(3) | 0.00087(15) | -0.00554(16) | 0.00069(13) |
| P(1) | 0.0266(11) | 0.0304(11) | 0.0352(13) | -0.0001(9) | -0.0045(10) | 0.0010(9) |
| N(1) | 0.032(4) | 0.029(4) | 0.081(7) | -0.006(4) | -0.004(4) | -0.003(3) |
| N(2) | 0.031(4) | 0.038(4) | 0.087(7) | 0.007(4) | -0.019(5) | 0.004(3) |
| N(3) | 0.038(5) | 0.045(5) | 0.077(7) | -0.007(5) | -0.002(5) | 0.000(4) |
| C(1) | 0.027(5) | 0.036(5) | 0.105(10) | 0.008(6) | 0.003(6) | -0.002(4) |
| C(2) | 0.070(11) | 0.122(14) | 0.17(2) | 0.091(15) | -0.014(12) | -0.026(10) |
| C(3) | 0.043(7) | 0.062(7) | 0.167(18) | -0.012(9) | 0.035(9) | -0.001(6) |
| C(4) | 0.068(10) | 0.068(9) | 0.22(2) | -0.063(12) | 0.013(13) | -0.010(8) |
| C(5) | 0.082(9) | 0.044(6) | 0.077(9) | 0.011(6) | -0.025(7) | 0.005(6) |
| C(6) | 0.104(13) | 0.071(8) | 0.112(14) | 0.017(9) | -0.060(11) | -0.026(9) |
| C(7) | 0.109(16) | 0.145(18) | 0.113(16) | 0.003(12) | -0.040(13) | 0.080(13) |
| C(8) | 0.131(17) | 0.084(11) | 0.076(11) | 0.013(9) | -0.022(11) | -0.024(11) |
| C(9) | 0.050(7) | 0.043(6) | 0.068(8) | -0.009(5) | 0.004(6) | 0.014(5) |
| C(10) | 0.123(19) | 0.089(13) | 0.17(2) | 0.008(12) | 0.031(17) | 0.049(12) |
| C(11) | 0.120(17) | 0.149(18) | 0.23(3) | -0.14(2) | -0.105(18) | 0.075(15) |
| C(12) | 0.19(3) | 0.101(13) | 0.15(2) | -0.024(13) | 0.110(19) | -0.012(14) |
| C(13) | 0.046(6) | 0.027(4) | 0.056(7) | 0.010(4) | -0.009(5) | 0.005(4) |
| C(20) | 0.017(4) | 0.031(4) | 0.040(5) | 0.003(4) | 0.011(4) | 0.002(3) |
| C(21) | 0.034(5) | 0.037(5) | 0.072(8) | -0.003(5) | 0.000(5) | 0.001(4) |
| C(22) | 0.056(7) | 0.034(5) | 0.086(10) | 0.014(6) | -0.010(6) | 0.004(5) |
| C(23) | 0.059(8) | 0.035(5) | 0.076(9) | 0.000(5) | -0.003(6) | -0.005(5) |
| C(24) | 0.065(7) | 0.040(5) | 0.041(6) | -0.017(5) | -0.009(5) | -0.006(5) |
| C(25) | 0.042(6) | 0.039(5) | 0.045(6) | 0.009(4) | 0.001(5) | -0.003(4) |
| C(30) | 0.031(5) | 0.046(5) | 0.034(5) | -0.004(4) | -0.013(4) | 0.001(4) |
| C(31) | 0.032(5) | 0.047(6) | 0.052(7) | 0.012(4) | 0.008(5) | 0.008(4) |
| C(32) | 0.034(6) | 0.064(6) | 0.046(7) | 0.003(5) | 0.013(5) | 0.005(5) |
| C(33) | 0.031(6) | 0.085(9) | 0.076(9) | 0.008(7) | 0.024(6) | -0.006(6) |
| C(34) | 0.035(6) | 0.063(7) | 0.084(10) | 0.005(7) | 0.017(6) | -0.015(5) |
| C(35) | 0.039(6) | 0.045(6) | 0.084(9) | 0.003(5) | 0.004(6) | -0.005(4) |
| C(40) | 0.039(5) | 0.030(4) | 0.046(6) | -0.004(4) | -0.002(4) | 0.004(4) |
| C(41) | 0.042(6) | 0.053(6) | 0.057(7) | -0.007(5) | 0.004(5) | 0.000(5) |
| C(42) | 0.057(7) | 0.066(7) | 0.050(7) | -0.001(6) | -0.017(6) | -0.002(6) |
| C(43) | 0.076(9) | 0.063(7) | 0.040(7) | -0.010(5) | -0.011(6) | 0.000(6) |
| C(44) | 0.056(7) | 0.075(7) | 0.043(7) | 0.001(6) | 0.008(6) | -0.009(6) |
| C(45) | 0.032(5) | 0.062(6) | 0.049(7) | 0.005(5) | -0.003(5) | -0.005(5) |

Kristallstruktur von 20:

Tabelle 39: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 20.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|--------------|-------------|-------------|-----------|
| Re(1) | 0.51921(3) | -0.20689(2) | 0.28089(2) | 0.03221(13) | 1 |
| Re(2) | 0.23767(3) | 0.17572(2) | 0.21788(2) | 0.03435(13) | 1 |
| Si(1) | 0.6654(2) | -0.32894(14) | 0.33675(13) | 0.0345(5) | 1 |
| Si(2) | 0.0519(2) | 0.28573(15) | 0.16377(14) | 0.0419(6) | 1 |
| P(1) | 0.5363(2) | -0.36883(12) | 0.17332(11) | 0.0314(5) | 1 |
| P(2) | 0.2285(2) | 0.34406(12) | 0.32130(12) | 0.0337(5) | 1 |
| N(1) | 0.4514(8) | -0.1986(4) | 0.1965(4) | 0.0434(18) | 1 |
| N(2) | 0.6761(8) | -0.1442(4) | 0.3290(5) | 0.050(2) | 1 |
| N(3) | 0.4054(9) | -0.1964(4) | 0.3309(5) | 0.0465(19) | 1 |
| N(4) | 0.2952(8) | 0.1554(5) | 0.1420(5) | 0.050(2) | 1 |
| N(5) | 0.0931(9) | 0.1113(5) | 0.2047(5) | 0.060(2) | 1 |
| N(6) | 0.3656(9) | 0.1817(4) | 0.2946(4) | 0.052(2) | 1 |
| Cl(1) | 0.8744(2) | -0.30624(15) | 0.34229(15) | 0.0509(6) | 1 |
| Cl(2) | 0.6400(3) | -0.43760(14) | 0.33684(14) | 0.0520(6) | 1 |
| Cl(3) | -0.1380(2) | 0.28505(17) | 0.18790(19) | 0.0652(8) | 1 |
| Cl(4) | 0.0838(3) | 0.38434(17) | 0.14164(16) | 0.0621(7) | 1 |
| C(1) | 0.5586(8) | -0.3138(5) | 0.2609(4) | 0.0355(19) | 1 |
| C(2) | 0.4234(11) | -0.1638(5) | 0.1425(6) | 0.048(2) | 1 |
| C(3) | 0.5445(14) | -0.1040(8) | 0.1550(8) | 0.083(4) | 1 |
| C(4) | 0.2932(15) | -0.1320(10) | 0.1469(9) | 0.094(5) | 1 |
| C(5) | 0.3927(16) | -0.2230(7) | 0.0670(7) | 0.078(4) | 1 |
| C(6) | 0.7710(10) | -0.0802(6) | 0.3845(6) | 0.055(3) | 1 |
| C(7) | 0.708(2) | -0.0469(12) | 0.4426(12) | 0.180(13) | 1 |
| C(8) | 0.788(3) | -0.0191(12) | 0.3540(14) | 0.207(15) | 1 |
| C(9) | 0.8992(16) | -0.1014(12) | 0.4101(17) | 0.25(2) | 1 |
| C(10) | 0.2812(10) | -0.1753(5) | 0.3534(6) | 0.047(2) | 1 |
| C(11) | 0.1506(12) | -0.2131(11) | 0.2858(9) | 0.106(6) | 1 |
| C(12) | 0.2663(14) | -0.2004(11) | 0.4145(8) | 0.095(5) | 1 |
| C(13) | 0.2896(16) | -0.0933(8) | 0.3707(11) | 0.109(6) | 1 |
| C(14) | 0.6446(12) | -0.2749(7) | 0.4254(5) | 0.056(3) | 1 |
| C(17) | 0.5645(9) | -0.4627(5) | 0.1638(4) | 0.0356(19) | 1 |
| C(18) | 0.6943(10) | -0.4792(6) | 0.1671(5) | 0.050(2) | 1 |
| C(19) | 0.7156(12) | -0.5489(7) | 0.1660(6) | 0.056(3) | 1 |
| C(20) | 0.6061(12) | -0.6045(6) | 0.1585(6) | 0.058(3) | 1 |
| C(21) | 0.4747(11) | -0.5879(5) | 0.1543(6) | 0.056(3) | 1 |
| C(22) | 0.4531(9) | -0.5184(5) | 0.1580(5) | 0.045(2) | 1 |
| C(23) | 0.6541(9) | -0.3361(5) | 0.1285(5) | 0.038(2) | 1 |
| C(24) | 0.6618(10) | -0.3780(7) | 0.0601(5) | 0.051(3) | 1 |
| C(25) | 0.7563(11) | -0.3504(8) | 0.0300(6) | 0.063(3) | 1 |
| C(26) | 0.8420(11) | -0.2836(8) | 0.0664(7) | 0.066(3) | 1 |
| C(27) | 0.8397(10) | -0.2417(6) | 0.1351(7) | 0.057(3) | 1 |
| C(28) | 0.7466(9) | -0.2689(6) | 0.1660(6) | 0.046(2) | 1 |
| C(29) | 0.3612(8) | -0.3832(5) | 0.1179(5) | 0.0359(19) | 1 |
| C(30) | 0.3234(10) | -0.4109(6) | 0.0432(5) | 0.051(2) | 1 |
| C(31) | 0.1833(11) | -0.4241(7) | 0.0026(6) | 0.064(3) | 1 |
| C(32) | 0.0861(10) | -0.4103(7) | 0.0385(6) | 0.061(3) | 1 |
| C(33) | 0.1218(10) | -0.3831(6) | 0.1127(6) | 0.058(3) | 1 |
| C(34) | 0.2591(9) | -0.3703(6) | 0.1524(5) | 0.045(2) | 1 |
| C(35) | 0.1842(8) | 0.2794(5) | 0.2367(5) | 0.0368(19) | 1 |
| C(36) | 0.3939(10) | 0.1350(6) | 0.0994(6) | 0.051(2) | 1 |
| C(37) | 0.373(2) | 0.1726(12) | 0.0434(10) | 0.137(8) | 1 |
| C(38) | 0.368(2) | 0.0520(9) | 0.0677(13) | 0.138(8) | 1 |
| C(39) | 0.5385(16) | 0.1631(16) | 0.1488(13) | 0.178(12) | 1 |
| C(40) | -0.0114(12) | 0.0409(7) | 0.1723(8) | 0.074(4) | 1 |
| C(41) | 0.0103(17) | -0.0019(9) | 0.1016(10) | 0.119(7) | 1 |

| | | | | | |
|-------|-------------|------------|------------|-----------|---|
| C(42) | -0.1489(15) | 0.0616(9) | 0.1640(13) | 0.133(8) | 1 |
| C(43) | 0.014(2) | -0.0030(9) | 0.2235(12) | 0.134(8) | 1 |
| C(44) | 0.4380(12) | 0.1527(6) | 0.3480(6) | 0.059(3) | 1 |
| C(45) | 0.5756(18) | 0.2004(11) | 0.3859(12) | 0.169(12) | 1 |
| C(46) | 0.355(3) | 0.1550(17) | 0.4003(12) | 0.182(13) | 1 |
| C(47) | 0.441(2) | 0.0720(9) | 0.3075(11) | 0.144(9) | 1 |
| C(48) | 0.0133(12) | 0.2122(7) | 0.0746(6) | 0.066(3) | 1 |
| C(51) | 0.1383(9) | 0.3222(5) | 0.3821(5) | 0.041(2) | 1 |
| C(52) | 0.0542(10) | 0.2514(6) | 0.3606(6) | 0.053(3) | 1 |
| C(53) | -0.0232(12) | 0.2358(8) | 0.4031(7) | 0.067(3) | 1 |
| C(54) | -0.0189(12) | 0.2882(9) | 0.4681(7) | 0.069(3) | 1 |
| C(55) | 0.0605(12) | 0.3583(8) | 0.4903(6) | 0.064(3) | 1 |
| C(56) | 0.1386(11) | 0.3751(6) | 0.4477(6) | 0.055(3) | 1 |
| C(57) | 0.4132(9) | 0.3646(5) | 0.3649(5) | 0.040(2) | 1 |
| C(58) | 0.5030(9) | 0.3581(6) | 0.3218(6) | 0.049(2) | 1 |
| C(59) | 0.6421(11) | 0.3795(7) | 0.3507(7) | 0.064(3) | 1 |
| C(60) | 0.6977(12) | 0.4062(7) | 0.4260(9) | 0.082(5) | 1 |
| C(61) | 0.6117(13) | 0.4136(7) | 0.4710(8) | 0.081(5) | 1 |
| C(62) | 0.4675(11) | 0.3916(6) | 0.4402(6) | 0.059(3) | 1 |
| C(63) | 0.1890(9) | 0.4335(5) | 0.3226(5) | 0.038(2) | 1 |
| C(64) | 0.2852(10) | 0.4852(5) | 0.3141(6) | 0.045(2) | 1 |
| C(65) | 0.2529(11) | 0.5534(6) | 0.3115(6) | 0.056(3) | 1 |
| C(66) | 0.1251(12) | 0.5687(6) | 0.3150(7) | 0.063(3) | 1 |
| C(67) | 0.0274(12) | 0.5177(6) | 0.3226(6) | 0.057(3) | 1 |
| C(68) | 0.0597(10) | 0.4487(6) | 0.3264(6) | 0.050(2) | 1 |

Tabelle 40: Anisotrope Auslenkungsparameter von 20.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Re(1) | 0.0336(2) | 0.0292(2) | 0.0311(2) | 0.00633(15) | 0.00945(14) | 0.00613(14) |
| Re(2) | 0.0376(2) | 0.0308(2) | 0.0328(2) | 0.01041(16) | 0.00803(14) | 0.00468(15) |
| Si(1) | 0.0308(11) | 0.0400(14) | 0.0327(12) | 0.0141(10) | 0.0068(9) | 0.0066(10) |
| Si(2) | 0.0365(13) | 0.0481(15) | 0.0405(14) | 0.0195(12) | 0.0032(10) | 0.0097(11) |
| P(1) | 0.0322(11) | 0.0298(11) | 0.0289(11) | 0.0075(9) | 0.0053(8) | 0.0070(8) |
| P(2) | 0.0343(11) | 0.0328(12) | 0.0346(12) | 0.0130(10) | 0.0078(9) | 0.0080(9) |
| N(1) | 0.063(5) | 0.025(4) | 0.037(4) | 0.011(3) | 0.006(4) | 0.009(3) |
| N(2) | 0.043(4) | 0.036(4) | 0.059(5) | 0.005(4) | 0.013(4) | -0.001(3) |
| N(3) | 0.062(5) | 0.037(4) | 0.050(5) | 0.024(4) | 0.025(4) | 0.007(4) |
| N(4) | 0.054(5) | 0.048(5) | 0.066(6) | 0.035(4) | 0.031(4) | 0.016(4) |
| N(5) | 0.058(5) | 0.053(5) | 0.073(6) | 0.020(5) | 0.030(5) | 0.010(4) |
| N(6) | 0.069(5) | 0.034(4) | 0.035(4) | 0.002(3) | -0.006(4) | 0.014(4) |
| Cl(1) | 0.0335(11) | 0.0594(15) | 0.0622(15) | 0.0289(13) | 0.0082(10) | 0.0070(10) |
| Cl(2) | 0.0545(14) | 0.0474(14) | 0.0545(15) | 0.0287(12) | 0.0050(11) | 0.0012(11) |
| Cl(3) | 0.0360(12) | 0.0683(18) | 0.094(2) | 0.0314(16) | 0.0178(13) | 0.0127(12) |
| Cl(4) | 0.0633(16) | 0.0704(18) | 0.0631(17) | 0.0456(15) | 0.0070(13) | 0.0128(13) |
| C(1) | 0.031(4) | 0.042(5) | 0.028(4) | 0.008(4) | 0.005(3) | 0.006(4) |
| C(2) | 0.066(6) | 0.038(5) | 0.049(6) | 0.025(5) | 0.019(5) | 0.012(5) |
| C(3) | 0.096(10) | 0.075(9) | 0.086(10) | 0.047(8) | 0.019(8) | 0.004(7) |
| C(4) | 0.099(10) | 0.126(14) | 0.111(12) | 0.084(11) | 0.050(9) | 0.066(10) |
| C(5) | 0.120(11) | 0.067(8) | 0.050(7) | 0.030(6) | 0.020(7) | 0.016(7) |
| C(6) | 0.048(6) | 0.044(6) | 0.056(7) | -0.002(5) | 0.012(5) | -0.004(4) |
| C(7) | 0.148(18) | 0.15(2) | 0.132(19) | -0.091(16) | 0.050(14) | -0.040(15) |
| C(8) | 0.28(3) | 0.097(16) | 0.14(2) | 0.029(15) | -0.05(2) | -0.100(19) |
| C(9) | 0.057(10) | 0.134(18) | 0.34(4) | -0.12(2) | -0.091(16) | 0.027(10) |
| C(10) | 0.051(5) | 0.040(5) | 0.057(6) | 0.016(5) | 0.026(5) | 0.016(4) |
| C(11) | 0.038(6) | 0.195(19) | 0.101(12) | 0.072(13) | 0.022(7) | 0.022(8) |
| C(12) | 0.066(8) | 0.180(18) | 0.080(10) | 0.076(11) | 0.050(7) | 0.035(9) |
| C(13) | 0.091(10) | 0.062(9) | 0.177(19) | 0.011(10) | 0.077(12) | 0.030(8) |
| C(14) | 0.073(7) | 0.069(7) | 0.023(5) | 0.012(5) | 0.007(4) | 0.027(6) |

| | | | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| C(17) | 0.044(5) | 0.034(5) | 0.023(4) | 0.004(3) | 0.003(3) | 0.011(4) |
| C(18) | 0.046(5) | 0.059(7) | 0.042(5) | 0.010(5) | 0.010(4) | 0.023(5) |
| C(19) | 0.063(7) | 0.064(7) | 0.056(7) | 0.028(6) | 0.023(5) | 0.038(6) |
| C(20) | 0.077(8) | 0.035(6) | 0.063(7) | 0.020(5) | 0.012(6) | 0.025(5) |
| C(21) | 0.061(6) | 0.029(5) | 0.063(7) | 0.010(5) | 0.000(5) | 0.001(4) |
| C(22) | 0.039(5) | 0.037(5) | 0.049(6) | 0.010(4) | 0.000(4) | 0.008(4) |
| C(23) | 0.037(5) | 0.039(5) | 0.040(5) | 0.014(4) | 0.011(4) | 0.011(4) |
| C(24) | 0.039(5) | 0.074(7) | 0.036(5) | 0.009(5) | 0.010(4) | 0.018(5) |
| C(25) | 0.054(6) | 0.112(11) | 0.034(5) | 0.030(6) | 0.023(5) | 0.024(7) |
| C(26) | 0.051(6) | 0.099(10) | 0.064(8) | 0.044(7) | 0.022(6) | 0.023(6) |
| C(27) | 0.050(6) | 0.052(6) | 0.083(8) | 0.036(6) | 0.027(5) | 0.011(5) |
| C(28) | 0.043(5) | 0.054(6) | 0.048(6) | 0.018(5) | 0.022(4) | 0.014(4) |
| C(29) | 0.031(4) | 0.036(5) | 0.036(5) | 0.010(4) | 0.003(3) | 0.007(3) |
| C(30) | 0.047(5) | 0.057(6) | 0.040(5) | 0.005(5) | 0.007(4) | 0.015(5) |
| C(31) | 0.053(6) | 0.081(8) | 0.036(6) | 0.000(5) | -0.007(5) | 0.027(6) |
| C(32) | 0.036(5) | 0.068(8) | 0.057(7) | 0.007(6) | -0.008(5) | 0.008(5) |
| C(33) | 0.036(5) | 0.065(7) | 0.065(7) | 0.011(6) | 0.012(5) | 0.011(5) |
| C(34) | 0.041(5) | 0.050(6) | 0.034(5) | 0.009(4) | 0.003(4) | 0.005(4) |
| C(35) | 0.033(4) | 0.042(5) | 0.038(5) | 0.020(4) | 0.008(3) | 0.009(4) |
| C(36) | 0.049(6) | 0.051(6) | 0.056(6) | 0.013(5) | 0.023(5) | 0.009(5) |
| C(37) | 0.19(2) | 0.19(2) | 0.123(15) | 0.099(16) | 0.128(15) | 0.085(17) |
| C(38) | 0.178(19) | 0.062(10) | 0.20(2) | 0.019(12) | 0.122(17) | 0.045(11) |
| C(39) | 0.053(9) | 0.29(3) | 0.139(19) | 0.01(2) | 0.035(11) | 0.002(14) |
| C(40) | 0.060(7) | 0.050(7) | 0.099(10) | 0.017(7) | 0.022(7) | -0.016(5) |
| C(41) | 0.104(12) | 0.063(10) | 0.125(15) | -0.030(10) | 0.004(10) | -0.007(8) |
| C(42) | 0.065(9) | 0.069(11) | 0.24(3) | 0.039(13) | 0.031(12) | -0.003(7) |
| C(43) | 0.169(18) | 0.061(10) | 0.18(2) | 0.062(12) | 0.054(16) | -0.013(10) |
| C(44) | 0.079(8) | 0.042(6) | 0.045(6) | 0.010(5) | 0.002(5) | 0.017(5) |
| C(45) | 0.122(14) | 0.158(19) | 0.19(2) | 0.134(18) | -0.093(14) | -0.052(13) |
| C(46) | 0.24(3) | 0.30(4) | 0.120(18) | 0.15(2) | 0.106(19) | 0.17(3) |
| C(47) | 0.23(2) | 0.066(11) | 0.132(17) | 0.043(11) | 0.015(16) | 0.069(13) |
| C(48) | 0.059(7) | 0.080(9) | 0.044(6) | 0.019(6) | -0.008(5) | 0.013(6) |
| C(51) | 0.039(5) | 0.042(5) | 0.044(5) | 0.017(4) | 0.011(4) | 0.013(4) |
| C(52) | 0.052(6) | 0.058(7) | 0.049(6) | 0.016(5) | 0.016(5) | 0.007(5) |
| C(53) | 0.060(7) | 0.086(9) | 0.070(8) | 0.042(7) | 0.031(6) | 0.002(6) |
| C(54) | 0.055(7) | 0.113(11) | 0.055(7) | 0.042(8) | 0.024(5) | 0.019(7) |
| C(55) | 0.063(7) | 0.102(10) | 0.034(5) | 0.025(6) | 0.018(5) | 0.034(7) |
| C(56) | 0.055(6) | 0.061(7) | 0.042(6) | 0.012(5) | 0.007(5) | 0.017(5) |
| C(57) | 0.031(4) | 0.043(5) | 0.042(5) | 0.016(4) | 0.001(4) | 0.008(4) |
| C(58) | 0.038(5) | 0.052(6) | 0.061(7) | 0.028(5) | 0.010(4) | 0.011(4) |
| C(59) | 0.039(6) | 0.068(8) | 0.079(9) | 0.020(7) | 0.014(5) | 0.003(5) |
| C(60) | 0.040(6) | 0.050(7) | 0.124(13) | 0.011(7) | -0.013(7) | 0.011(5) |
| C(61) | 0.058(7) | 0.063(8) | 0.075(9) | -0.011(7) | -0.026(7) | 0.015(6) |
| C(62) | 0.055(6) | 0.060(7) | 0.043(6) | 0.001(5) | 0.000(5) | 0.018(5) |
| C(63) | 0.038(5) | 0.033(5) | 0.039(5) | 0.009(4) | 0.009(4) | 0.008(4) |
| C(64) | 0.047(5) | 0.031(5) | 0.061(6) | 0.023(5) | 0.014(4) | 0.005(4) |
| C(65) | 0.062(6) | 0.044(6) | 0.076(8) | 0.039(6) | 0.020(5) | 0.007(5) |
| C(66) | 0.066(7) | 0.040(6) | 0.092(9) | 0.033(6) | 0.022(6) | 0.019(5) |
| C(67) | 0.060(6) | 0.050(6) | 0.067(7) | 0.024(6) | 0.018(5) | 0.030(5) |
| C(68) | 0.040(5) | 0.057(6) | 0.050(6) | 0.013(5) | 0.012(4) | 0.014(4) |

Kristallstruktur von 21:

Tabelle 41: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 21.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Re(1) | 0.62559(2) | 0.26065(3) | 0.10190(1) | 0.02721(12) | 1 |
| N(1) | 0.6910(4) | 0.3906(7) | 0.10345(18) | 0.0338(15) | 1 |
| N(2) | 0.6305(4) | 0.1397(7) | 0.06741(19) | 0.0366(16) | 1 |
| N(3) | 0.5351(3) | 0.3265(7) | 0.09644(18) | 0.0330(15) | 1 |
| P(1) | 0.58804(10) | 0.1089(2) | 0.17659(5) | 0.0271(4) | 1 |
| I(1) | 0.74873(3) | 0.03967(6) | 0.15870(2) | 0.03714(16) | 1 |
| C(1) | 0.6499(4) | 0.1623(8) | 0.1518(2) | 0.0312(17) | 1 |
| C(2) | 0.7038(5) | 0.5363(8) | 0.0966(3) | 0.0379(19) | 1 |
| C(3) | 0.7851(5) | 0.5719(11) | 0.1126(4) | 0.063(3) | 1 |
| C(4) | 0.6522(6) | 0.6222(10) | 0.1137(3) | 0.055(3) | 1 |
| C(5) | 0.6859(8) | 0.5566(9) | 0.0547(3) | 0.066(3) | 1 |
| C(6) | 0.6639(5) | 0.0931(8) | 0.0377(2) | 0.0362(19) | 1 |
| C(7) | 0.6158(6) | 0.1381(12) | 0.0008(2) | 0.057(3) | 1 |
| C(8) | 0.7432(5) | 0.1451(10) | 0.0427(3) | 0.051(2) | 1 |
| C(9) | 0.6656(7) | -0.0646(10) | 0.0403(3) | 0.063(3) | 1 |
| C(10) | 0.4582(4) | 0.3428(9) | 0.0743(2) | 0.038(2) | 1 |
| C(11) | 0.4089(5) | 0.3828(11) | 0.1012(3) | 0.056(3) | 1 |
| C(12) | 0.4305(6) | 0.2087(13) | 0.0557(4) | 0.075(4) | 1 |
| C(13) | 0.4593(6) | 0.4570(14) | 0.0471(3) | 0.077(4) | 1 |
| C(14) | 0.5212(4) | -0.0213(8) | 0.1565(2) | 0.0348(18) | 1 |
| C(15) | 0.4717(5) | -0.0853(9) | 0.1754(3) | 0.042(2) | 1 |
| C(16) | 0.4213(5) | -0.1807(9) | 0.1581(3) | 0.050(2) | 1 |
| C(17) | 0.4211(6) | -0.2196(10) | 0.1222(4) | 0.061(3) | 1 |
| C(18) | 0.4709(6) | -0.1625(9) | 0.1036(3) | 0.052(2) | 1 |
| C(19) | 0.5216(5) | -0.0628(9) | 0.1208(2) | 0.041(2) | 1 |
| C(20) | 0.6351(4) | 0.0388(8) | 0.2208(2) | 0.0321(17) | 1 |
| C(21) | 0.6722(5) | 0.1276(10) | 0.2484(2) | 0.044(2) | 1 |
| C(22) | 0.7126(5) | 0.0759(11) | 0.2814(3) | 0.052(2) | 1 |
| C(23) | 0.7156(5) | -0.0614(11) | 0.2879(3) | 0.052(3) | 1 |
| C(24) | 0.6795(5) | -0.1480(10) | 0.2608(3) | 0.047(2) | 1 |
| C(25) | 0.6395(5) | -0.1009(9) | 0.2276(3) | 0.044(2) | 1 |
| C(26) | 0.5360(4) | 0.2570(8) | 0.1865(2) | 0.0299(17) | 1 |
| C(27) | 0.4654(5) | 0.2479(9) | 0.1947(3) | 0.040(2) | 1 |
| C(28) | 0.4293(5) | 0.3625(10) | 0.2030(3) | 0.050(2) | 1 |
| C(29) | 0.4610(6) | 0.4872(9) | 0.2040(3) | 0.049(2) | 1 |
| C(30) | 0.5314(5) | 0.5001(9) | 0.1959(3) | 0.046(2) | 1 |
| C(31) | 0.5690(5) | 0.3850(8) | 0.1872(2) | 0.0358(18) | 1 |

Tabelle 42: Anisotrope Auslenkungsparameter von 21.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Re(1) | 0.02748(18) | 0.02237(18) | 0.02938(19) | 0.00256(12) | 0.00115(12) | -0.00142(12) |
| N(1) | 0.031(3) | 0.032(4) | 0.035(4) | 0.002(3) | 0.001(3) | -0.006(3) |
| N(2) | 0.047(4) | 0.027(4) | 0.035(4) | 0.002(3) | 0.007(3) | 0.002(3) |
| N(3) | 0.030(3) | 0.030(4) | 0.033(4) | 0.006(3) | -0.004(3) | -0.003(3) |
| P(1) | 0.0249(9) | 0.0255(10) | 0.0290(10) | 0.0040(8) | 0.0018(8) | 0.0001(7) |
| I(1) | 0.0290(3) | 0.0378(3) | 0.0428(3) | 0.0046(2) | 0.0041(2) | 0.0072(2) |
| C(1) | 0.022(3) | 0.028(4) | 0.041(5) | 0.007(3) | 0.001(3) | 0.006(3) |
| C(2) | 0.043(5) | 0.018(4) | 0.052(5) | 0.007(4) | 0.007(4) | -0.002(3) |
| C(3) | 0.045(5) | 0.041(6) | 0.102(9) | 0.006(6) | 0.016(6) | -0.014(5) |
| C(4) | 0.058(6) | 0.037(5) | 0.070(7) | -0.006(5) | 0.012(5) | 0.006(5) |
| C(5) | 0.123(10) | 0.023(5) | 0.048(6) | 0.009(4) | 0.011(6) | -0.004(5) |
| C(6) | 0.050(5) | 0.025(4) | 0.031(4) | 0.002(3) | 0.003(4) | 0.001(4) |

| | | | | | | |
|-------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| C(7) | 0.066(6) | 0.067(7) | 0.034(5) | 0.002(5) | 0.003(5) | 0.010(5) |
| C(8) | 0.055(6) | 0.044(6) | 0.057(6) | 0.003(5) | 0.020(5) | 0.005(5) |
| C(9) | 0.088(8) | 0.044(6) | 0.058(7) | -0.018(5) | 0.017(6) | -0.004(6) |
| C(10) | 0.026(4) | 0.040(5) | 0.041(5) | 0.009(4) | -0.006(3) | 0.004(3) |
| C(11) | 0.037(5) | 0.066(7) | 0.058(6) | 0.001(5) | -0.002(4) | 0.012(5) |
| C(12) | 0.044(6) | 0.075(8) | 0.090(9) | -0.043(7) | -0.018(6) | 0.002(6) |
| C(13) | 0.054(6) | 0.101(10) | 0.066(7) | 0.036(7) | -0.007(6) | -0.006(6) |
| C(14) | 0.026(4) | 0.030(4) | 0.044(5) | 0.004(4) | -0.004(3) | -0.001(3) |
| C(15) | 0.044(5) | 0.035(5) | 0.049(5) | 0.004(4) | 0.013(4) | 0.001(4) |
| C(16) | 0.041(5) | 0.027(5) | 0.077(7) | 0.008(5) | 0.005(5) | -0.003(4) |
| C(17) | 0.038(5) | 0.035(5) | 0.096(9) | -0.008(6) | -0.015(5) | -0.009(4) |
| C(18) | 0.063(6) | 0.031(5) | 0.056(6) | -0.007(4) | -0.002(5) | -0.001(4) |
| C(19) | 0.045(5) | 0.032(5) | 0.040(5) | -0.002(4) | -0.003(4) | -0.006(4) |
| C(20) | 0.030(4) | 0.028(4) | 0.034(4) | 0.002(3) | -0.001(3) | 0.008(3) |
| C(21) | 0.036(4) | 0.049(6) | 0.041(5) | 0.007(4) | -0.002(4) | 0.003(4) |
| C(22) | 0.046(5) | 0.064(7) | 0.040(5) | 0.000(5) | -0.003(4) | 0.000(5) |
| C(23) | 0.031(4) | 0.073(7) | 0.047(6) | 0.021(5) | -0.001(4) | 0.018(5) |
| C(24) | 0.049(5) | 0.039(5) | 0.050(6) | 0.011(4) | 0.006(4) | 0.006(4) |
| C(25) | 0.048(5) | 0.033(5) | 0.045(5) | 0.005(4) | 0.000(4) | 0.008(4) |
| C(26) | 0.029(4) | 0.030(4) | 0.029(4) | 0.006(3) | 0.003(3) | 0.008(3) |
| C(27) | 0.034(4) | 0.035(5) | 0.051(6) | 0.015(4) | 0.010(4) | 0.008(3) |
| C(28) | 0.049(5) | 0.052(6) | 0.052(6) | 0.014(5) | 0.018(5) | 0.019(5) |
| C(29) | 0.061(6) | 0.031(5) | 0.055(6) | 0.008(4) | 0.013(5) | 0.024(4) |
| C(30) | 0.057(6) | 0.021(4) | 0.060(6) | 0.001(4) | 0.013(5) | 0.006(4) |
| C(31) | 0.035(4) | 0.029(4) | 0.042(5) | -0.004(4) | 0.005(4) | -0.002(3) |

Kristallstruktur von 22:

Tabelle 43: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 22.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Re(1) | 0.80507(3) | 0.31498(2) | 0.19440(1) | 0.02497(11) | 1 |
| Re(2) | 0.28165(3) | 0.72038(2) | 0.08511(1) | 0.03043(11) | 1 |
| Sn(1) | 0.90026(5) | 0.12913(3) | 0.18397(2) | 0.03130(16) | 1 |
| Sn(2) | 0.55822(6) | 0.65268(4) | 0.05263(2) | 0.04482(19) | 1 |
| P(1) | 1.08376(19) | 0.27414(12) | 0.18118(5) | 0.0239(5) | 1 |
| P(2) | 0.4574(2) | 0.82634(13) | 0.03993(5) | 0.0313(6) | 1 |
| N(1) | 0.7179(6) | 0.3081(5) | 0.15455(19) | 0.045(2) | 1 |
| N(2) | 0.8662(6) | 0.4039(4) | 0.1981(2) | 0.044(2) | 1 |
| N(3) | 0.7238(7) | 0.2863(4) | 0.23219(18) | 0.045(2) | 1 |
| N(4) | 0.2145(9) | 0.8021(5) | 0.0952(3) | 0.081(4) | 1 |
| N(5) | 0.1881(7) | 0.6656(6) | 0.0590(2) | 0.063(3) | 1 |
| N(6) | 0.3288(8) | 0.6770(7) | 0.1241(2) | 0.081(4) | 1 |
| C(1) | 0.9445(8) | 0.2431(4) | 0.1902(2) | 0.026(2) | 1 |
| C(2) | 1.0172(9) | 0.0568(6) | 0.2140(4) | 0.070(4) | 1 |
| C(3) | 0.7250(8) | 0.1078(5) | 0.2040(2) | 0.042(2) | 1 |
| C(4) | 0.9028(10) | 0.0973(7) | 0.1281(3) | 0.071(4) | 1 |
| C(5) | 0.6126(9) | 0.3041(6) | 0.1328(3) | 0.051(3) | 1 |
| C(6A) | 0.5425(16) | 0.3805(9) | 0.1372(5) | 0.039(5) | 0.50 |
| C(7A) | 0.5310(17) | 0.2411(9) | 0.1379(5) | 0.039(5) | 0.50 |
| C(8A) | 0.656(2) | 0.3052(11) | 0.0920(5) | 0.062(6) | 0.50 |
| C(6B) | 0.576(3) | 0.3634(18) | 0.1182(10) | 0.125(12) | 0.50 |
| C(7B) | 0.508(3) | 0.2689(18) | 0.1584(9) | 0.120(11) | 0.50 |
| C(8B) | 0.628(5) | 0.236(2) | 0.1082(12) | 0.21(2) | 0.50 |
| C(9) | 0.8729(8) | 0.4830(5) | 0.1918(2) | 0.038(2) | 1 |
| C(10) | 0.7452(10) | 0.5155(6) | 0.1955(3) | 0.066(3) | 1 |
| C(11) | 0.9590(9) | 0.5189(6) | 0.2181(3) | 0.063(3) | 1 |
| C(12) | 0.9145(14) | 0.4945(7) | 0.1533(3) | 0.091(5) | 1 |
| C(13) | 0.6698(9) | 0.3018(5) | 0.2674(3) | 0.044(3) | 1 |
| C(14A) | 0.7257(18) | 0.3683(10) | 0.2862(5) | 0.078(6) | 0.65 |
| C(15A) | 0.5381(19) | 0.3221(12) | 0.2581(6) | 0.107(8) | 0.65 |
| C(16A) | 0.676(2) | 0.2353(12) | 0.2889(6) | 0.110(8) | 0.65 |
| C(14B) | 0.663(2) | 0.3816(12) | 0.2774(7) | 0.033(6) | 0.35 |
| C(15B) | 0.547(2) | 0.2645(14) | 0.2653(7) | 0.048(7) | 0.35 |
| C(16B) | 0.752(2) | 0.2576(13) | 0.2947(7) | 0.037(6) | 0.35 |
| C(20) | 1.1018(7) | 0.3143(5) | 0.13641(19) | 0.028(2) | 1 |
| C(21) | 1.2125(8) | 0.3351(5) | 0.1228(2) | 0.040(2) | 1 |
| C(22) | 1.2211(10) | 0.3624(6) | 0.0880(2) | 0.052(3) | 1 |
| C(23) | 1.1204(9) | 0.3670(6) | 0.0667(2) | 0.047(3) | 1 |
| C(24) | 1.0104(9) | 0.3450(6) | 0.0795(2) | 0.044(3) | 1 |
| C(25) | 1.0011(8) | 0.3189(5) | 0.1138(2) | 0.035(2) | 1 |
| C(30) | 1.1396(7) | 0.3393(5) | 0.2149(2) | 0.027(2) | 1 |
| C(31) | 1.0969(8) | 0.3322(5) | 0.2494(2) | 0.036(2) | 1 |
| C(32) | 1.1454(9) | 0.3746(6) | 0.2776(2) | 0.048(3) | 1 |
| C(33) | 1.2353(9) | 0.4244(6) | 0.2715(2) | 0.047(3) | 1 |
| C(34) | 1.2772(9) | 0.4344(6) | 0.2371(3) | 0.050(3) | 1 |
| C(35) | 1.2303(9) | 0.3913(5) | 0.2086(2) | 0.042(2) | 1 |
| C(40) | 1.1982(7) | 0.2027(4) | 0.1817(2) | 0.026(2) | 1 |
| C(41) | 1.2661(7) | 0.1866(5) | 0.2130(2) | 0.031(2) | 1 |
| C(42) | 1.3498(8) | 0.1290(5) | 0.2135(3) | 0.045(3) | 1 |
| C(43) | 1.3663(9) | 0.0870(6) | 0.1835(3) | 0.048(3) | 1 |
| C(44) | 1.3018(9) | 0.1019(5) | 0.1520(3) | 0.046(3) | 1 |
| C(45) | 1.2176(7) | 0.1587(5) | 0.1516(2) | 0.033(2) | 1 |
| C(50) | 0.5837(8) | 0.8296(5) | 0.0095(2) | 0.033(2) | 1 |
| C(51) | 0.5632(8) | 0.8313(5) | -0.0282(2) | 0.043(3) | 1 |
| C(52) | 0.6618(10) | 0.8305(6) | -0.0509(3) | 0.054(3) | 1 |
| C(53) | 0.7772(9) | 0.8275(6) | -0.0376(3) | 0.051(3) | 1 |
| C(54) | 0.7982(8) | 0.8262(5) | -0.0007(3) | 0.046(3) | 1 |
| C(55) | 0.7009(8) | 0.8285(5) | 0.0221(2) | 0.041(2) | 1 |
| C(60) | 0.5053(8) | 0.8969(5) | 0.0729(2) | 0.036(2) | 1 |
| C(61) | 0.5100(9) | 0.8785(6) | 0.1089(2) | 0.049(3) | 1 |
| C(62) | 0.5548(10) | 0.9295(7) | 0.1339(3) | 0.063(3) | 1 |

| | | | | | |
|--------|-------------|------------|------------|-----------|------|
| C(63) | 0.5967(10) | 0.9968(7) | 0.1229(3) | 0.066(4) | 1 |
| C(64) | 0.5930(9) | 1.0159(6) | 0.0865(3) | 0.054(3) | 1 |
| C(65) | 0.5504(8) | 0.9657(5) | 0.0620(2) | 0.042(2) | 1 |
| C(70) | 0.3298(8) | 0.8652(5) | 0.0147(2) | 0.027(2) | 1 |
| C(71) | 0.2972(9) | 0.9391(5) | 0.0140(2) | 0.042(2) | 1 |
| C(72) | 0.1967(10) | 0.9639(6) | -0.0065(3) | 0.052(3) | 1 |
| C(73) | 0.1327(10) | 0.9136(7) | -0.0270(3) | 0.056(3) | 1 |
| C(74) | 0.1640(9) | 0.8396(6) | -0.0268(2) | 0.046(3) | 1 |
| C(75) | 0.2613(8) | 0.8155(5) | -0.0058(2) | 0.037(2) | 1 |
| C(80) | 0.6984(10) | 0.6673(8) | 0.0925(3) | 0.077(4) | 1 |
| C(81) | 0.6355(11) | 0.6391(7) | 0.0001(3) | 0.077(4) | 1 |
| C(82) | 0.4743(11) | 0.5467(6) | 0.0606(4) | 0.077(4) | 1 |
| C(83) | 0.1265(9) | 0.8562(5) | 0.1060(3) | 0.048(3) | 1 |
| C(84) | 0.0673(15) | 0.8316(9) | 0.1392(4) | 0.119(6) | 1 |
| C(85) | 0.0391(15) | 0.8705(12) | 0.0763(4) | 0.140(8) | 1 |
| C(86) | 0.1902(12) | 0.9279(8) | 0.1144(4) | 0.093(5) | 1 |
| C(87) | 0.0968(9) | 0.6178(6) | 0.0441(2) | 0.048(3) | 1 |
| C(88) | 0.0524(17) | 0.5657(8) | 0.0727(4) | 0.123(6) | 1 |
| C(89) | -0.0041(11) | 0.6644(9) | 0.0308(3) | 0.093(5) | 1 |
| C(90) | 0.1518(11) | 0.5754(7) | 0.0127(3) | 0.080(4) | 1 |
| C(91) | 0.3393(10) | 0.6394(6) | 0.1582(2) | 0.053(3) | 1 |
| C(92A) | 0.229(2) | 0.6329(15) | 0.1754(8) | 0.089(9) | 0.50 |
| C(93A) | 0.406(2) | 0.5601(15) | 0.1574(8) | 0.101(9) | 0.50 |
| C(94A) | 0.432(2) | 0.6888(14) | 0.1779(7) | 0.080(8) | 0.50 |
| C(92B) | 0.237(2) | 0.6770(14) | 0.1841(7) | 0.073(7) | 0.50 |
| C(93B) | 0.288(3) | 0.5610(15) | 0.1488(8) | 0.105(10) | 0.50 |
| C(94B) | 0.457(3) | 0.6425(18) | 0.1741(9) | 0.121(12) | 0.50 |
| C(100) | 0.4333(8) | 0.7414(5) | 0.0563(2) | 0.035(2) | 1 |

Tabelle 44: Anisotrope Auslenkungsparameter von 22.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| Re(1) | 0.02259(19) | 0.0270(2) | 0.02546(18) | -0.00070(15) | 0.00273(14) | -0.00022(17) |
| Re(2) | 0.0376(2) | 0.0332(2) | 0.02065(17) | 0.00123(16) | 0.00467(15) | -0.00608(18) |
| Sn(1) | 0.0295(4) | 0.0272(4) | 0.0373(3) | -0.0016(3) | 0.0016(3) | -0.0012(3) |
| Sn(2) | 0.0489(4) | 0.0432(4) | 0.0429(4) | 0.0058(3) | 0.0135(3) | 0.0057(3) |
| P(1) | 0.0232(11) | 0.0292(13) | 0.0193(10) | 0.0006(9) | 0.0000(9) | 0.0003(10) |
| P(2) | 0.0382(14) | 0.0339(14) | 0.0219(11) | -0.0008(10) | 0.0035(10) | -0.0060(11) |
| N(1) | 0.030(4) | 0.066(6) | 0.037(4) | -0.018(4) | -0.015(4) | 0.010(4) |
| N(2) | 0.031(4) | 0.031(5) | 0.071(5) | 0.009(4) | 0.006(4) | 0.000(4) |
| N(3) | 0.050(5) | 0.052(5) | 0.036(4) | 0.018(4) | 0.041(4) | 0.012(4) |
| N(4) | 0.100(8) | 0.047(6) | 0.099(7) | 0.020(5) | 0.082(7) | 0.006(5) |
| N(5) | 0.038(5) | 0.112(8) | 0.038(5) | -0.034(5) | 0.005(4) | -0.036(5) |
| N(6) | 0.048(5) | 0.161(10) | 0.035(5) | 0.073(6) | -0.010(4) | -0.013(6) |
| C(1) | 0.039(5) | 0.019(5) | 0.020(4) | -0.002(3) | 0.004(4) | -0.015(4) |
| C(2) | 0.041(7) | 0.038(7) | 0.129(11) | 0.033(7) | -0.008(7) | -0.004(5) |
| C(3) | 0.039(6) | 0.041(6) | 0.045(5) | 0.004(5) | 0.002(5) | -0.014(5) |
| C(4) | 0.062(8) | 0.083(9) | 0.070(7) | -0.052(7) | 0.019(6) | -0.030(7) |
| C(5) | 0.038(6) | 0.059(7) | 0.055(6) | -0.010(5) | -0.007(5) | 0.015(6) |
| C(9) | 0.039(6) | 0.028(6) | 0.048(6) | -0.004(4) | -0.002(5) | 0.008(5) |
| C(10) | 0.061(8) | 0.040(7) | 0.096(9) | -0.005(6) | -0.022(7) | 0.013(6) |
| C(11) | 0.046(7) | 0.054(7) | 0.090(8) | -0.018(6) | -0.016(6) | 0.007(6) |
| C(12) | 0.155(14) | 0.062(8) | 0.057(7) | 0.012(6) | 0.033(8) | 0.020(9) |
| C(13) | 0.046(6) | 0.036(6) | 0.050(6) | 0.004(5) | 0.006(5) | 0.002(5) |
| C(20) | 0.033(5) | 0.033(5) | 0.017(4) | 0.006(4) | 0.001(4) | -0.004(4) |
| C(21) | 0.029(5) | 0.058(7) | 0.033(5) | 0.010(5) | 0.001(4) | -0.002(5) |
| C(22) | 0.047(7) | 0.077(8) | 0.033(5) | 0.010(5) | 0.009(5) | 0.000(6) |
| C(23) | 0.058(7) | 0.062(7) | 0.021(5) | 0.011(5) | 0.004(5) | 0.007(6) |
| C(24) | 0.037(6) | 0.065(7) | 0.029(5) | 0.005(5) | 0.000(4) | 0.007(5) |
| C(25) | 0.034(5) | 0.054(6) | 0.018(4) | 0.003(4) | 0.009(4) | 0.000(5) |
| C(30) | 0.025(5) | 0.026(5) | 0.030(5) | -0.005(4) | -0.006(4) | -0.001(4) |
| C(31) | 0.038(5) | 0.048(6) | 0.022(5) | -0.007(4) | 0.001(4) | -0.014(5) |
| C(32) | 0.053(7) | 0.066(7) | 0.026(5) | -0.005(5) | -0.003(5) | -0.005(6) |
| C(33) | 0.060(7) | 0.045(6) | 0.037(6) | -0.018(5) | -0.011(5) | 0.005(6) |
| C(34) | 0.048(7) | 0.046(6) | 0.055(7) | -0.008(5) | -0.013(5) | -0.015(5) |
| C(35) | 0.047(6) | 0.047(6) | 0.034(5) | -0.008(5) | -0.003(5) | -0.004(5) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| C(40) | 0.020(5) | 0.022(5) | 0.036(5) | 0.000(4) | 0.005(4) | 0.000(4) |
| C(41) | 0.031(5) | 0.038(5) | 0.024(4) | -0.002(4) | -0.005(4) | 0.003(5) |
| C(42) | 0.036(6) | 0.052(7) | 0.048(6) | 0.015(5) | -0.005(5) | 0.010(5) |
| C(43) | 0.040(6) | 0.043(6) | 0.062(7) | 0.011(6) | 0.012(6) | 0.011(5) |
| C(44) | 0.045(6) | 0.043(6) | 0.051(6) | -0.009(5) | 0.016(5) | 0.000(5) |
| C(45) | 0.025(5) | 0.036(5) | 0.037(5) | -0.005(4) | 0.001(4) | 0.002(4) |
| C(50) | 0.044(6) | 0.035(6) | 0.019(4) | -0.004(4) | 0.008(4) | -0.011(5) |
| C(51) | 0.034(5) | 0.062(7) | 0.035(5) | 0.002(5) | 0.007(4) | -0.013(5) |
| C(52) | 0.059(7) | 0.073(8) | 0.030(5) | 0.000(5) | 0.007(5) | -0.004(6) |
| C(53) | 0.043(7) | 0.072(8) | 0.040(6) | -0.007(5) | 0.016(5) | -0.011(6) |
| C(54) | 0.030(5) | 0.047(6) | 0.060(7) | -0.007(5) | 0.009(5) | -0.010(5) |
| C(55) | 0.036(6) | 0.055(7) | 0.031(5) | 0.001(5) | -0.001(5) | -0.008(5) |
| C(60) | 0.037(6) | 0.047(6) | 0.023(5) | -0.011(4) | 0.002(4) | -0.003(5) |
| C(61) | 0.051(7) | 0.059(7) | 0.038(6) | -0.009(5) | 0.004(5) | -0.013(6) |
| C(62) | 0.064(8) | 0.091(9) | 0.034(6) | -0.011(6) | 0.006(5) | -0.025(7) |
| C(63) | 0.053(7) | 0.097(10) | 0.049(7) | -0.040(7) | 0.002(6) | -0.009(7) |
| C(64) | 0.052(7) | 0.052(7) | 0.058(7) | -0.014(6) | 0.004(5) | -0.015(6) |
| C(65) | 0.050(6) | 0.041(6) | 0.036(5) | -0.013(5) | -0.002(5) | -0.017(5) |
| C(70) | 0.040(5) | 0.024(5) | 0.017(4) | 0.004(4) | 0.005(4) | -0.008(4) |
| C(71) | 0.041(6) | 0.039(6) | 0.046(6) | 0.010(5) | 0.008(5) | -0.006(5) |
| C(72) | 0.056(7) | 0.047(7) | 0.054(6) | 0.012(6) | 0.007(6) | 0.012(6) |
| C(73) | 0.053(7) | 0.078(9) | 0.036(6) | 0.014(6) | -0.013(5) | 0.004(7) |
| C(74) | 0.047(6) | 0.056(8) | 0.035(5) | 0.004(5) | -0.010(5) | -0.010(6) |
| C(75) | 0.044(6) | 0.044(6) | 0.024(4) | 0.011(4) | 0.001(4) | -0.001(5) |
| C(80) | 0.059(8) | 0.108(11) | 0.065(7) | 0.014(7) | -0.010(6) | 0.016(7) |
| C(81) | 0.093(9) | 0.064(8) | 0.076(8) | -0.022(6) | 0.050(7) | -0.017(7) |
| C(82) | 0.083(9) | 0.053(8) | 0.096(9) | 0.011(7) | 0.034(8) | 0.008(7) |
| C(83) | 0.057(7) | 0.038(6) | 0.049(6) | -0.004(5) | 0.016(6) | -0.003(5) |
| C(84) | 0.150(14) | 0.136(14) | 0.074(9) | 0.029(9) | 0.073(10) | 0.053(12) |
| C(85) | 0.097(12) | 0.25(2) | 0.074(10) | 0.006(13) | 0.009(10) | 0.013(14) |
| C(86) | 0.073(9) | 0.100(11) | 0.107(11) | -0.043(9) | 0.003(8) | 0.029(9) |
| C(87) | 0.057(7) | 0.045(6) | 0.040(5) | 0.002(5) | 0.004(5) | -0.001(6) |
| C(88) | 0.188(18) | 0.077(10) | 0.105(12) | 0.004(9) | 0.060(12) | -0.039(11) |
| C(89) | 0.064(8) | 0.144(13) | 0.069(8) | -0.019(9) | -0.022(7) | 0.020(9) |
| C(90) | 0.082(9) | 0.096(10) | 0.062(7) | -0.040(7) | 0.000(7) | 0.000(8) |
| C(91) | 0.060(7) | 0.067(8) | 0.033(5) | 0.003(5) | 0.005(5) | -0.016(6) |
| C(100) | 0.038(5) | 0.044(6) | 0.022(4) | -0.006(4) | -0.002(4) | -0.017(5) |

Kristallstruktur von 23:

Tabelle 45: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 23.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Re(1) | 0.88414(4) | 0.05794(2) | 0.26133(2) | 0.03611(11) |
| Re(2) | 1.14832(4) | 0.64223(2) | 0.27028(2) | 0.04075(12) |
| Cu(1) | 1.13172(11) | 0.09351(6) | 0.21655(7) | 0.0438(3) |
| Cu(2) | 0.98299(13) | 0.60293(6) | 0.20342(7) | 0.0494(3) |
| I(1) | 1.37893(7) | 0.09505(4) | 0.18109(4) | 0.0571(2) |
| I(2) | 0.81643(9) | 0.54332(4) | 0.16207(5) | 0.0757(3) |
| P(1) | 0.9487(2) | 0.23331(12) | 0.20202(13) | 0.0364(5) |
| P(2) | 1.1214(2) | 0.74216(12) | 0.10875(13) | 0.0383(5) |
| N(1) | 1.0378(8) | 0.0109(4) | 0.2931(4) | 0.047(2) |
| N(2) | 0.7717(9) | 0.0791(4) | 0.3265(4) | 0.052(2) |
| N(3) | 0.8067(8) | 0.0114(4) | 0.2171(4) | 0.0396(18) |
| N(4) | 1.1057(9) | 0.5515(4) | 0.2766(4) | 0.048(2) |
| N(5) | 1.3240(8) | 0.6594(4) | 0.2527(5) | 0.050(2) |
| N(6) | 1.0697(9) | 0.6690(4) | 0.3386(5) | 0.051(2) |
| C(1) | 0.9615(9) | 0.1499(4) | 0.1886(5) | 0.038(2) |
| C(1A) | 1.0485(9) | 0.7028(5) | 0.1906(5) | 0.040(2) |
| C(2) | 1.0888(13) | -0.0327(6) | 0.3538(6) | 0.062(3) |
| C(3) | 0.7787(11) | -0.0458(5) | 0.1902(6) | 0.048(2) |
| C(4) | 0.6424(10) | 0.0729(6) | 0.3703(6) | 0.055(3) |
| C(5) | 0.9762(15) | -0.0780(8) | 0.3998(8) | 0.099(5) |
| C(6) | 1.1433(17) | 0.0152(9) | 0.3885(8) | 0.101(5) |
| C(7) | 1.2036(15) | -0.0813(7) | 0.3327(8) | 0.095(5) |
| C(8) | 0.7453(13) | -0.0102(7) | 0.1173(7) | 0.072(4) |
| C(9) | 0.6549(14) | -0.0867(7) | 0.2326(8) | 0.087(5) |
| C(10) | 0.9012(14) | -0.0922(7) | 0.1883(9) | 0.097(5) |
| C(11) | 0.5560(12) | 0.1378(6) | 0.3440(7) | 0.071(3) |
| C(12) | 0.5705(12) | 0.0048(6) | 0.3692(7) | 0.074(4) |
| C(13) | 0.6706(14) | 0.0680(8) | 0.4412(6) | 0.079(4) |
| C(20) | 1.0510(9) | 0.2985(5) | 0.1355(5) | 0.040(2) |
| C(21) | 1.0294(12) | 0.3716(5) | 0.1239(6) | 0.057(3) |
| C(22) | 1.1110(13) | 0.4214(6) | 0.0743(6) | 0.067(4) |
| C(23) | 1.2179(13) | 0.3969(6) | 0.0366(6) | 0.069(4) |
| C(24) | 1.2395(13) | 0.3255(6) | 0.0440(7) | 0.076(4) |
| C(25) | 1.1567(11) | 0.2764(5) | 0.0941(6) | 0.056(3) |
| C(30) | 0.7761(9) | 0.2703(5) | 0.2031(5) | 0.040(2) |
| C(31) | 0.7377(10) | 0.3284(6) | 0.2284(7) | 0.060(3) |
| C(32) | 0.6108(12) | 0.3591(6) | 0.2214(8) | 0.075(4) |
| C(33) | 0.5218(12) | 0.3323(6) | 0.1893(7) | 0.073(4) |
| C(34) | 0.5587(12) | 0.2753(6) | 0.1646(7) | 0.064(3) |
| C(35) | 0.6851(10) | 0.2447(5) | 0.1716(6) | 0.047(2) |
| C(40) | 1.0097(10) | 0.2316(5) | 0.2802(5) | 0.044(2) |
| C(41) | 1.1492(11) | 0.2353(5) | 0.2809(6) | 0.053(3) |
| C(42) | 1.2025(13) | 0.2306(6) | 0.3402(7) | 0.066(3) |
| C(43) | 1.1146(16) | 0.2225(6) | 0.3990(7) | 0.073(4) |
| C(44) | 0.9788(14) | 0.2167(6) | 0.4002(6) | 0.064(3) |
| C(45) | 0.9246(12) | 0.2221(6) | 0.3414(5) | 0.056(3) |
| C(50) | 0.9913(9) | 0.7905(5) | 0.0593(5) | 0.041(2) |
| C(51) | 0.8574(10) | 0.7664(5) | 0.0757(6) | 0.050(3) |
| C(52) | 0.7577(12) | 0.8052(7) | 0.0419(6) | 0.063(3) |
| C(53) | 0.7847(11) | 0.8682(7) | -0.0097(6) | 0.062(3) |
| C(54) | 0.9181(12) | 0.8917(6) | -0.0268(6) | 0.065(3) |
| C(55) | 1.0197(11) | 0.8526(6) | 0.0070(6) | 0.057(3) |
| C(60) | 1.2097(9) | 0.6793(5) | 0.0682(5) | 0.040(2) |
| C(61) | 1.3345(11) | 0.6506(6) | 0.0877(6) | 0.058(3) |
| C(62) | 1.4069(12) | 0.6024(6) | 0.0578(7) | 0.066(3) |
| C(63) | 1.3544(13) | 0.5835(6) | 0.0071(7) | 0.068(3) |
| C(64) | 1.2314(14) | 0.6097(6) | -0.0106(6) | 0.069(3) |
| C(65) | 1.1573(12) | 0.6586(6) | 0.0192(6) | 0.058(3) |
| C(70) | 1.2452(10) | 0.8103(5) | 0.0997(5) | 0.045(2) |
| C(71) | 1.3393(10) | 0.8315(6) | 0.0411(6) | 0.056(3) |
| C(72) | 1.4193(12) | 0.8913(7) | 0.0313(8) | 0.079(4) |
| C(73) | 1.4089(13) | 0.9272(7) | 0.0793(9) | 0.085(5) |

| | | | | |
|-------|------------|------------|------------|-----------|
| C(74) | 1.3173(13) | 0.9054(6) | 0.1372(8) | 0.074(4) |
| C(75) | 1.2350(11) | 0.8465(5) | 0.1470(6) | 0.054(3) |
| C(80) | 1.1508(13) | 0.4768(5) | 0.2945(7) | 0.067(3) |
| C(81) | 1.4460(12) | 0.6840(6) | 0.2702(7) | 0.067(3) |
| C(82) | 0.9824(15) | 0.6639(7) | 0.4020(7) | 0.078(4) |
| C(83) | 1.225(2) | 0.4630(9) | 0.2313(11) | 0.174(11) |
| C(84) | 1.0282(16) | 0.4288(6) | 0.3208(11) | 0.123(7) |
| C(85) | 1.240(2) | 0.4631(8) | 0.3502(12) | 0.161(10) |
| C(86) | 1.5114(17) | 0.6185(9) | 0.3152(11) | 0.127(7) |
| C(87) | 1.4107(14) | 0.7409(9) | 0.3059(8) | 0.096(5) |
| C(88) | 1.5385(12) | 0.7168(8) | 0.2054(7) | 0.080(4) |
| C(89) | 1.038(3) | 0.6982(15) | 0.4440(11) | 0.193(13) |
| C(90) | 0.854(2) | 0.7083(19) | 0.3802(15) | 0.244(16) |
| C91Aa | 1.000(3) | 0.5820(12) | 0.4446(13) | 0.071(9) |
| C91Bb | 0.902(3) | 0.5942(15) | 0.4253(16) | 0.105(11) |
| C(92) | 0.642(5) | 0.451(3) | 0.443(3) | 0.32(2) |
| C(93) | 0.631(5) | 0.400(3) | 0.406(3) | 0.33(3) |
| C(94) | 0.605(6) | 0.330(3) | 0.443(3) | 0.32(2) |
| C(95) | 0.485(6) | 0.290(4) | 0.462(3) | 0.39(3) |
| C(96) | 0.560(6) | 0.240(3) | 0.500(3) | 0.39(3) |
| C(97) | 0.431(3) | 0.1997(17) | 0.5317(18) | 0.210(12) |

Tabelle 46: Anisotrope Auslenkungsparameter von 23.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|-------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| Re(1) | 0.0354(2) | 0.03216(18) | 0.0409(2) | -0.01034(16) | -0.00549(17) | -0.00209(15) |
| Re(2) | 0.0447(2) | 0.03446(19) | 0.0403(2) | -0.00754(16) | -0.00345(18) | -0.00109(16) |
| Cu(1) | 0.0367(6) | 0.0413(6) | 0.0548(8) | -0.0157(6) | -0.0066(6) | -0.0012(5) |
| Cu(2) | 0.0519(7) | 0.0409(6) | 0.0547(8) | -0.0131(6) | -0.0032(6) | -0.0083(6) |
| I(1) | 0.0382(4) | 0.0629(4) | 0.0729(5) | -0.0234(4) | -0.0078(3) | -0.0021(3) |
| I(2) | 0.0761(5) | 0.0526(4) | 0.1072(8) | -0.0274(4) | -0.0301(5) | -0.0086(4) |
| P(1) | 0.0413(13) | 0.0310(11) | 0.0374(13) | -0.0106(10) | -0.0044(11) | -0.0030(10) |
| P(2) | 0.0353(12) | 0.0364(11) | 0.0396(14) | -0.0072(10) | -0.0009(11) | -0.0014(10) |
| N(1) | 0.051(5) | 0.034(4) | 0.052(5) | -0.009(4) | -0.008(4) | -0.001(4) |
| N(2) | 0.067(6) | 0.044(4) | 0.043(5) | -0.008(4) | -0.006(4) | -0.011(4) |
| N(3) | 0.041(4) | 0.038(4) | 0.040(5) | -0.010(3) | -0.012(4) | -0.001(3) |
| N(4) | 0.055(5) | 0.036(4) | 0.046(5) | -0.005(4) | -0.004(4) | 0.005(4) |
| N(5) | 0.045(5) | 0.047(4) | 0.054(6) | -0.008(4) | -0.007(4) | -0.002(4) |
| N(6) | 0.055(5) | 0.044(4) | 0.057(6) | -0.015(4) | -0.011(4) | 0.003(4) |
| C(1) | 0.044(5) | 0.033(4) | 0.038(5) | -0.016(4) | -0.002(4) | -0.004(4) |
| C(1A) | 0.039(5) | 0.035(4) | 0.041(6) | -0.004(4) | -0.001(4) | -0.001(4) |
| C(2) | 0.067(7) | 0.056(6) | 0.052(7) | 0.003(5) | -0.015(6) | 0.003(6) |
| C(3) | 0.056(6) | 0.036(5) | 0.054(7) | -0.019(5) | -0.004(5) | -0.007(4) |
| C(4) | 0.039(5) | 0.077(7) | 0.045(6) | -0.021(6) | 0.015(5) | -0.008(5) |
| C(5) | 0.093(11) | 0.087(10) | 0.085(11) | 0.024(8) | -0.019(9) | 0.014(8) |
| C(6) | 0.129(14) | 0.114(12) | 0.066(10) | -0.020(9) | -0.043(10) | 0.004(11) |
| C(7) | 0.092(11) | 0.077(9) | 0.099(13) | 0.000(8) | -0.019(9) | 0.029(8) |
| C(8) | 0.078(8) | 0.070(8) | 0.081(10) | -0.033(7) | -0.030(7) | -0.004(7) |
| C(9) | 0.086(10) | 0.063(8) | 0.119(13) | -0.038(8) | 0.003(9) | -0.029(7) |
| C(10) | 0.090(10) | 0.066(8) | 0.162(17) | -0.066(10) | -0.046(11) | 0.024(8) |
| C(11) | 0.057(7) | 0.074(8) | 0.081(10) | -0.026(7) | -0.002(7) | 0.011(6) |
| C(12) | 0.058(7) | 0.068(7) | 0.089(11) | -0.020(7) | 0.007(7) | -0.010(6) |
| C(13) | 0.074(9) | 0.113(11) | 0.048(8) | -0.021(8) | -0.006(7) | -0.001(8) |
| C(20) | 0.033(5) | 0.041(5) | 0.046(6) | -0.008(4) | -0.008(4) | -0.009(4) |
| C(21) | 0.067(7) | 0.042(5) | 0.058(7) | -0.012(5) | 0.006(6) | -0.003(5) |
| C(22) | 0.079(8) | 0.039(5) | 0.073(9) | -0.014(6) | 0.022(7) | -0.019(6) |
| C(23) | 0.089(9) | 0.048(6) | 0.063(8) | -0.013(6) | 0.022(7) | -0.033(6) |
| C(24) | 0.081(9) | 0.066(7) | 0.074(9) | -0.030(7) | 0.034(7) | -0.012(7) |
| C(25) | 0.062(7) | 0.035(5) | 0.063(8) | -0.011(5) | 0.012(6) | -0.008(5) |
| C(30) | 0.037(5) | 0.035(4) | 0.043(6) | -0.008(4) | 0.005(4) | -0.002(4) |
| C(31) | 0.039(6) | 0.057(6) | 0.086(9) | -0.031(6) | 0.004(6) | -0.003(5) |
| C(32) | 0.050(7) | 0.061(7) | 0.115(12) | -0.039(8) | 0.006(7) | 0.002(6) |
| C(33) | 0.043(6) | 0.055(7) | 0.107(12) | -0.011(7) | 0.007(7) | 0.001(6) |
| C(34) | 0.053(7) | 0.059(7) | 0.074(9) | -0.004(6) | -0.017(6) | -0.014(6) |
| C(35) | 0.042(5) | 0.039(5) | 0.059(7) | -0.007(5) | -0.015(5) | -0.001(4) |

| | | | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| C(40) | 0.051(6) | 0.041(5) | 0.042(6) | -0.018(4) | -0.005(5) | 0.000(4) |
| C(41) | 0.054(6) | 0.051(6) | 0.061(7) | -0.024(5) | -0.014(6) | 0.004(5) |
| C(42) | 0.067(8) | 0.069(7) | 0.079(9) | -0.042(7) | -0.031(7) | 0.017(6) |
| C(43) | 0.114(11) | 0.068(8) | 0.051(8) | -0.024(6) | -0.043(8) | 0.011(8) |
| C(44) | 0.081(9) | 0.065(7) | 0.046(7) | -0.010(6) | -0.023(6) | -0.003(7) |
| C(45) | 0.063(7) | 0.066(7) | 0.040(6) | -0.014(5) | -0.007(5) | -0.008(6) |
| C(50) | 0.034(5) | 0.045(5) | 0.043(6) | -0.015(4) | -0.001(4) | 0.006(4) |
| C(51) | 0.038(5) | 0.049(5) | 0.061(7) | -0.008(5) | -0.011(5) | -0.004(5) |
| C(52) | 0.045(6) | 0.078(8) | 0.064(8) | -0.018(7) | -0.005(6) | 0.001(6) |
| C(53) | 0.046(6) | 0.088(8) | 0.050(7) | -0.017(6) | -0.013(5) | 0.019(6) |
| C(54) | 0.066(8) | 0.063(7) | 0.053(7) | 0.001(6) | -0.009(6) | 0.013(6) |
| C(55) | 0.050(6) | 0.059(6) | 0.049(7) | 0.002(5) | -0.005(5) | 0.000(5) |
| C(60) | 0.034(5) | 0.041(5) | 0.037(5) | 0.000(4) | 0.000(4) | 0.004(4) |
| C(61) | 0.053(6) | 0.065(7) | 0.055(7) | -0.019(6) | -0.002(6) | 0.010(6) |
| C(62) | 0.055(7) | 0.065(7) | 0.067(9) | -0.014(6) | 0.008(6) | 0.024(6) |
| C(63) | 0.071(8) | 0.059(7) | 0.067(9) | -0.022(6) | 0.014(7) | 0.017(6) |
| C(64) | 0.096(10) | 0.050(6) | 0.059(8) | -0.022(6) | 0.004(7) | 0.007(7) |
| C(65) | 0.061(7) | 0.055(6) | 0.058(7) | -0.015(6) | -0.013(6) | 0.003(5) |
| C(70) | 0.038(5) | 0.041(5) | 0.052(6) | -0.007(5) | -0.012(5) | 0.003(4) |
| C(71) | 0.040(5) | 0.057(6) | 0.056(7) | -0.001(5) | 0.012(5) | -0.004(5) |
| C(72) | 0.040(6) | 0.079(9) | 0.094(11) | 0.018(8) | -0.022(7) | -0.018(6) |
| C(73) | 0.063(8) | 0.064(8) | 0.113(13) | 0.018(8) | -0.046(9) | -0.031(7) |
| C(74) | 0.079(9) | 0.043(6) | 0.100(11) | -0.013(6) | -0.029(8) | -0.011(6) |
| C(75) | 0.051(6) | 0.042(5) | 0.062(7) | -0.004(5) | -0.011(6) | 0.004(5) |
| C(80) | 0.077(8) | 0.039(5) | 0.080(9) | -0.012(6) | -0.013(7) | 0.020(6) |
| C(81) | 0.057(7) | 0.061(7) | 0.077(9) | -0.008(6) | -0.016(7) | 0.009(6) |
| C(82) | 0.096(10) | 0.074(8) | 0.057(8) | -0.026(7) | 0.029(8) | -0.019(8) |
| C(83) | 0.25(3) | 0.085(11) | 0.15(2) | -0.033(12) | 0.077(19) | 0.069(14) |
| C(84) | 0.108(13) | 0.037(6) | 0.19(2) | 0.016(9) | -0.017(13) | -0.005(8) |
| C(85) | 0.24(2) | 0.052(8) | 0.20(2) | 0.001(11) | -0.15(2) | 0.053(11) |
| C(86) | 0.088(11) | 0.114(13) | 0.158(19) | 0.015(12) | -0.070(12) | -0.006(10) |
| C(87) | 0.078(9) | 0.132(13) | 0.100(13) | -0.062(11) | -0.012(9) | -0.031(9) |
| C(88) | 0.056(7) | 0.100(10) | 0.076(10) | -0.005(8) | -0.013(7) | -0.022(7) |
| C(89) | 0.23(3) | 0.26(3) | 0.12(2) | -0.12(2) | 0.011(19) | -0.07(2) |
| C(90) | 0.112(17) | 0.43(5) | 0.16(3) | -0.06(3) | 0.008(17) | 0.11(3) |

Kristallstruktur von 24:

Tabelle 47: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 24.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|--------|-------------|-------------|--------------|-------------|-----------|
| Re(1) | 0.00028(3) | 0.30399(3) | 0.34753(2) | 0.04590(14) | 1 |
| Re(2) | 0.54009(3) | 0.25645(3) | -0.22676(2) | 0.04856(15) | 1 |
| P(1) | 0.03831(18) | 0.11895(16) | 0.28851(14) | 0.0377(6) | 1 |
| P(2) | 0.3427(2) | 0.18850(17) | -0.11274(15) | 0.0443(6) | 1 |
| O(1) | -0.1589(5) | 0.0899(4) | 0.3309(4) | 0.0473(17) | 1 |
| O(2) | 0.4440(6) | 0.2316(4) | 0.0043(4) | 0.0545(19) | 1 |
| N(1) | -0.2282(6) | 0.2176(6) | 0.3301(5) | 0.054(2) | 1 |
| N(2) | -0.0222(16) | 0.3721(7) | 0.2751(8) | 0.160(8) | 1 |
| N(3) | -0.0803(8) | 0.3241(7) | 0.4192(8) | 0.114(6) | 1 |
| N(4) | 0.1276(8) | 0.2973(7) | 0.3706(7) | 0.087(4) | 1 |
| N(5) | 0.5664(7) | 0.3110(5) | -0.0502(5) | 0.056(2) | 1 |
| N(6) | 0.5308(8) | 0.1754(6) | -0.2788(5) | 0.061(3) | 1 |
| N(7) | 0.4909(8) | 0.3445(6) | -0.2729(6) | 0.077(3) | 1 |
| N(8) | 0.6661(7) | 0.2683(7) | -0.2010(6) | 0.074(3) | 1 |
| C(1) | -0.0424(7) | 0.1960(7) | 0.3163(5) | 0.044(2) | 1 |
| C(2) | -0.1451(7) | 0.1641(6) | 0.3272(5) | 0.037(2) | 1 |
| C(3) | -0.3381(8) | 0.1962(8) | 0.3268(7) | 0.060(3) | 1 |
| C(4) | -0.3694(10) | 0.1463(9) | 0.3986(7) | 0.079(4) | 1 |
| C(5) | -0.3983(9) | 0.2772(9) | 0.3199(10) | 0.101(5) | 1 |
| C(6) | -0.3562(9) | 0.1500(9) | 0.2595(7) | 0.075(4) | 1 |
| C(7) | -0.0429(16) | 0.4390(10) | 0.2177(10) | 0.100(5) | 1 |
| C(8) | 0.0570(19) | 0.4593(12) | 0.1754(14) | 0.163(9) | 1 |
| C(9) | -0.1154(17) | 0.4128(14) | 0.1627(11) | 0.166(10) | 1 |
| C(10) | -0.0707(18) | 0.5135(10) | 0.2530(11) | 0.146(9) | 1 |
| C(11) | -0.1293(11) | 0.3593(8) | 0.4819(8) | 0.072(4) | 1 |
| C(12) | -0.2155(11) | 0.3068(11) | 0.5124(9) | 0.104(5) | 1 |
| C(13) | -0.0546(16) | 0.3701(14) | 0.5462(12) | 0.157(9) | 1 |
| C(14) | -0.1721(18) | 0.4405(11) | 0.4539(10) | 0.157(9) | 1 |
| C(15) | 0.2297(9) | 0.3178(10) | 0.3957(9) | 0.075(4) | 1 |
| C(16) | 0.2237(15) | 0.378(2) | 0.442(2) | 0.33(3) | 1 |
| C(17) | 0.2922(18) | 0.2432(15) | 0.4191(18) | 0.204(13) | 1 |
| C(18) | 0.2890(16) | 0.3388(18) | 0.3258(15) | 0.196(13) | 1 |
| C(19) | 0.1615(7) | 0.1530(6) | 0.2500(5) | 0.040(2) | 1 |
| C(20) | 0.2532(8) | 0.1108(7) | 0.2645(6) | 0.053(3) | 1 |
| C(21) | 0.3407(8) | 0.1300(8) | 0.2231(7) | 0.064(3) | 1 |
| C(22) | 0.3400(8) | 0.1916(8) | 0.1687(7) | 0.061(3) | 1 |
| C(23) | 0.2492(9) | 0.2367(8) | 0.1534(6) | 0.062(3) | 1 |
| C(24) | 0.1590(8) | 0.2154(7) | 0.1936(6) | 0.056(3) | 1 |
| C(25) | -0.0109(7) | 0.0757(6) | 0.2073(6) | 0.045(2) | 1 |
| C(26) | 0.0399(8) | 0.0119(7) | 0.1767(6) | 0.054(3) | 1 |
| C(27) | 0.0037(10) | -0.0175(8) | 0.1130(6) | 0.067(3) | 1 |
| C(28) | -0.0807(9) | 0.0183(8) | 0.0778(6) | 0.063(3) | 1 |
| C(29) | -0.1309(9) | 0.0831(8) | 0.1044(6) | 0.060(3) | 1 |
| C(30) | -0.0964(7) | 0.1135(7) | 0.1694(5) | 0.046(2) | 1 |
| C(31) | 0.0719(7) | 0.0387(7) | 0.3608(5) | 0.042(2) | 1 |
| C(32) | 0.0518(8) | -0.0418(7) | 0.3588(6) | 0.051(3) | 1 |
| C(33) | 0.0762(9) | -0.0988(7) | 0.4177(7) | 0.060(3) | 1 |
| C(34) | 0.1213(9) | -0.0757(8) | 0.4807(7) | 0.059(3) | 1 |
| C(35) | 0.1412(9) | 0.0020(9) | 0.4853(6) | 0.068(4) | 1 |
| C(36) | 0.1155(9) | 0.0623(8) | 0.4252(6) | 0.060(3) | 1 |
| C(40) | 0.4582(8) | 0.2355(6) | -0.1263(6) | 0.045(2) | 1 |
| C(41) | 0.4906(8) | 0.2592(6) | -0.0541(6) | 0.045(2) | 1 |
| C(42) | 0.5993(11) | 0.3456(8) | 0.0169(7) | 0.073(4) | 1 |
| C(43) | 0.6520(13) | 0.2783(9) | 0.0695(9) | 0.109(6) | 1 |
| C(44) | 0.6788(12) | 0.4082(9) | -0.0085(8) | 0.096(5) | 1 |
| C(45) | 0.5072(13) | 0.3869(9) | 0.0537(9) | 0.098(5) | 1 |
| C(46) | 0.5250(10) | 0.1353(8) | -0.3467(7) | 0.065(3) | 1 |
| C(47) | 0.4743(15) | 0.0573(11) | -0.3278(10) | 0.137(8) | 1 |
| C(48) | 0.6334(11) | 0.1182(11) | -0.3756(8) | 0.101(5) | 1 |
| C(49) | 0.4658(17) | 0.1848(14) | -0.4057(10) | 0.164(10) | 1 |
| C(50) | 0.4820(13) | 0.4298(10) | -0.3058(12) | 0.111(6) | 1 |
| C(51A) | 0.563(6) | 0.446(3) | -0.364(3) | 0.17(3) | 0.50 |

| | | | | | |
|--------|------------|------------|-------------|-----------|------|
| C(51B) | 0.572(4) | 0.470(4) | -0.292(4) | 0.29(7) | 0.50 |
| C(52A) | 0.490(6) | 0.478(3) | -0.242(3) | 0.29(7) | 0.50 |
| C(52B) | 0.390(5) | 0.470(3) | -0.268(3) | 0.16(3) | 0.50 |
| C(53A) | 0.384(4) | 0.446(4) | -0.340(3) | 0.24(5) | 0.50 |
| C(53B) | 0.467(6) | 0.421(3) | -0.384(3) | 0.25(6) | 0.50 |
| C(54) | 0.7790(9) | 0.2592(8) | -0.2005(7) | 0.064(3) | 1 |
| C(55) | 0.8239(16) | 0.3354(14) | -0.2191(19) | 0.224(15) | 1 |
| C(56) | 0.8123(13) | 0.2174(14) | -0.1255(12) | 0.154(9) | 1 |
| C(57) | 0.8173(13) | 0.2022(14) | -0.2573(13) | 0.169(11) | 1 |
| C(60) | 0.3505(7) | 0.0893(6) | -0.0621(6) | 0.045(2) | 1 |
| C(61) | 0.3089(8) | 0.0728(7) | 0.0097(6) | 0.053(3) | 1 |
| C(62) | 0.3208(8) | -0.0040(7) | 0.0474(6) | 0.056(3) | 1 |
| C(63) | 0.3732(9) | -0.0639(7) | 0.0138(8) | 0.065(3) | 1 |
| C(64) | 0.4172(9) | -0.0486(7) | -0.0564(8) | 0.060(3) | 1 |
| C(65) | 0.4067(8) | 0.0280(6) | -0.0937(6) | 0.050(3) | 1 |
| C(66) | 0.2419(8) | 0.2484(7) | -0.0693(6) | 0.049(3) | 1 |
| C(67) | 0.1454(9) | 0.2161(8) | -0.0514(7) | 0.064(3) | 1 |
| C(68) | 0.0650(10) | 0.2628(10) | -0.0226(8) | 0.080(4) | 1 |
| C(69) | 0.0800(10) | 0.3397(11) | -0.0134(8) | 0.083(4) | 1 |
| C(70) | 0.1737(11) | 0.3753(8) | -0.0308(7) | 0.076(4) | 1 |
| C(71) | 0.2543(10) | 0.3286(8) | -0.0581(6) | 0.064(3) | 1 |
| C(72) | 0.2800(8) | 0.1780(7) | -0.2007(6) | 0.048(3) | 1 |
| C(73) | 0.2433(8) | 0.1054(7) | -0.2199(6) | 0.053(3) | 1 |
| C(74) | 0.1881(9) | 0.1025(8) | -0.2859(7) | 0.067(3) | 1 |
| C(75) | 0.1640(9) | 0.1717(9) | -0.3302(7) | 0.070(4) | 1 |
| C(76) | 0.1982(9) | 0.2436(8) | -0.3118(7) | 0.073(4) | 1 |
| C(77) | 0.2567(9) | 0.2473(8) | -0.2477(7) | 0.068(3) | 1 |

Tabelle 48: Anisotrope Auslenkungsparameter von 24.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Re(1) | 0.0414(2) | 0.0487(3) | 0.0488(3) | -0.0089(2) | -0.0039(2) | -0.0046(2) |
| Re(2) | 0.0457(3) | 0.0510(3) | 0.0478(3) | 0.0023(2) | -0.0006(2) | -0.0054(2) |
| P(1) | 0.0292(12) | 0.0502(16) | 0.0338(13) | -0.0052(11) | -0.0002(10) | -0.0015(11) |
| P(2) | 0.0421(15) | 0.0478(16) | 0.0425(15) | -0.0001(12) | -0.0020(12) | -0.0045(12) |
| O(1) | 0.039(4) | 0.060(5) | 0.043(4) | -0.003(3) | -0.004(3) | -0.008(3) |
| O(2) | 0.066(5) | 0.052(5) | 0.045(4) | -0.001(4) | 0.001(4) | -0.012(4) |
| N(1) | 0.029(4) | 0.066(6) | 0.066(6) | -0.005(5) | -0.002(4) | 0.003(4) |
| N(2) | 0.32(2) | 0.054(8) | 0.110(11) | 0.004(8) | -0.127(14) | -0.030(11) |
| N(3) | 0.076(7) | 0.114(10) | 0.177(13) | -0.127(10) | 0.077(8) | -0.044(7) |
| N(4) | 0.055(6) | 0.080(8) | 0.140(11) | -0.081(8) | -0.016(6) | -0.006(5) |
| N(5) | 0.067(6) | 0.061(6) | 0.042(5) | -0.002(4) | -0.004(4) | -0.031(5) |
| N(6) | 0.085(7) | 0.060(6) | 0.042(5) | -0.014(5) | 0.006(5) | -0.027(5) |
| N(7) | 0.085(8) | 0.043(6) | 0.098(9) | 0.009(6) | 0.024(6) | 0.008(5) |
| N(8) | 0.048(6) | 0.113(9) | 0.062(7) | -0.006(6) | -0.002(5) | -0.002(6) |
| C(1) | 0.027(5) | 0.067(7) | 0.038(6) | -0.002(5) | -0.006(4) | 0.004(5) |
| C(2) | 0.036(5) | 0.032(5) | 0.044(6) | -0.017(4) | 0.010(4) | -0.008(4) |
| C(3) | 0.028(5) | 0.082(9) | 0.071(8) | -0.010(7) | 0.003(5) | 0.000(5) |
| C(4) | 0.060(8) | 0.111(12) | 0.070(9) | -0.021(8) | 0.012(7) | -0.016(8) |
| C(5) | 0.040(7) | 0.114(13) | 0.149(15) | -0.013(11) | -0.004(8) | 0.018(8) |
| C(6) | 0.043(7) | 0.116(12) | 0.070(9) | -0.009(8) | -0.019(6) | -0.024(7) |
| C(7) | 0.141(16) | 0.070(11) | 0.090(12) | 0.004(9) | -0.026(11) | -0.033(10) |
| C(8) | 0.20(2) | 0.097(16) | 0.20(3) | -0.030(16) | -0.03(2) | -0.014(16) |
| C(9) | 0.19(2) | 0.19(2) | 0.117(16) | 0.070(15) | -0.067(15) | -0.083(18) |
| C(10) | 0.25(3) | 0.060(11) | 0.122(16) | -0.003(10) | 0.028(16) | 0.005(13) |
| C(11) | 0.089(10) | 0.056(8) | 0.076(9) | -0.031(7) | 0.022(8) | -0.006(7) |
| C(12) | 0.074(10) | 0.138(15) | 0.104(12) | -0.029(11) | 0.023(9) | -0.010(10) |
| C(13) | 0.132(18) | 0.19(2) | 0.16(2) | -0.059(18) | -0.027(15) | -0.031(16) |
| C(14) | 0.25(3) | 0.105(15) | 0.105(15) | -0.008(12) | 0.049(16) | 0.054(16) |
| C(15) | 0.042(7) | 0.103(11) | 0.088(10) | -0.041(9) | -0.002(7) | -0.010(7) |
| C(16) | 0.074(13) | 0.44(5) | 0.55(6) | -0.45(5) | -0.02(2) | 0.00(2) |
| C(17) | 0.128(19) | 0.16(2) | 0.33(4) | -0.05(2) | -0.11(2) | -0.027(17) |
| C(18) | 0.111(17) | 0.29(4) | 0.20(3) | -0.08(3) | 0.014(18) | -0.10(2) |
| C(19) | 0.037(5) | 0.042(6) | 0.041(6) | -0.011(5) | -0.005(4) | -0.003(4) |
| C(20) | 0.040(6) | 0.058(7) | 0.061(7) | -0.005(6) | -0.001(5) | 0.001(5) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| C(21) | 0.032(6) | 0.077(9) | 0.081(9) | -0.003(7) | 0.009(6) | -0.005(6) |
| C(22) | 0.034(6) | 0.087(9) | 0.064(8) | -0.024(7) | 0.023(5) | -0.004(6) |
| C(23) | 0.052(7) | 0.081(9) | 0.052(7) | -0.007(6) | 0.020(6) | -0.016(6) |
| C(24) | 0.047(6) | 0.069(8) | 0.051(7) | 0.007(6) | 0.003(5) | 0.003(6) |
| C(25) | 0.035(5) | 0.055(7) | 0.044(6) | 0.000(5) | 0.000(4) | -0.003(5) |
| C(26) | 0.050(6) | 0.066(8) | 0.046(6) | -0.003(6) | -0.001(5) | 0.010(6) |
| C(27) | 0.086(9) | 0.076(9) | 0.040(7) | -0.020(6) | -0.004(6) | 0.001(7) |
| C(28) | 0.066(8) | 0.095(10) | 0.033(6) | -0.011(6) | -0.003(6) | -0.027(7) |
| C(29) | 0.051(7) | 0.085(9) | 0.046(7) | -0.013(6) | 0.003(5) | -0.001(6) |
| C(30) | 0.043(6) | 0.064(7) | 0.031(5) | -0.012(5) | 0.000(4) | -0.002(5) |
| C(31) | 0.031(5) | 0.063(7) | 0.032(5) | -0.008(5) | 0.003(4) | 0.007(5) |
| C(32) | 0.051(6) | 0.061(7) | 0.042(6) | -0.005(5) | -0.001(5) | -0.005(5) |
| C(33) | 0.058(7) | 0.056(7) | 0.065(8) | 0.000(6) | -0.006(6) | 0.001(6) |
| C(34) | 0.061(7) | 0.055(8) | 0.057(8) | 0.003(6) | 0.003(6) | 0.006(6) |
| C(35) | 0.054(7) | 0.120(12) | 0.030(6) | -0.015(7) | -0.010(5) | 0.022(7) |
| C(36) | 0.060(7) | 0.070(8) | 0.050(7) | -0.002(6) | -0.005(6) | -0.001(6) |
| C(40) | 0.047(6) | 0.034(6) | 0.056(7) | -0.012(5) | -0.013(5) | -0.013(5) |
| C(41) | 0.047(6) | 0.045(6) | 0.046(6) | -0.016(5) | -0.008(5) | 0.002(5) |
| C(42) | 0.093(10) | 0.061(8) | 0.066(8) | -0.002(7) | -0.029(7) | -0.034(7) |
| C(43) | 0.146(15) | 0.086(11) | 0.093(11) | 0.017(9) | -0.068(11) | -0.026(10) |
| C(44) | 0.119(13) | 0.078(10) | 0.096(11) | -0.009(8) | -0.033(10) | -0.044(9) |
| C(45) | 0.123(13) | 0.068(10) | 0.110(13) | -0.049(9) | 0.015(10) | -0.016(9) |
| C(46) | 0.063(8) | 0.069(9) | 0.064(8) | -0.014(7) | -0.007(6) | -0.004(6) |
| C(47) | 0.155(17) | 0.143(17) | 0.132(16) | -0.088(14) | 0.064(13) | -0.076(14) |
| C(48) | 0.072(10) | 0.158(16) | 0.081(10) | -0.041(10) | 0.019(8) | -0.023(10) |
| C(49) | 0.18(2) | 0.23(3) | 0.079(12) | -0.037(15) | -0.040(13) | 0.096(19) |
| C(50) | 0.084(11) | 0.090(12) | 0.144(17) | 0.057(12) | -0.001(11) | 0.001(9) |
| C(51A) | 0.30(8) | 0.10(4) | 0.11(4) | 0.00(3) | 0.09(5) | -0.10(4) |
| C(51B) | 0.15(5) | 0.19(7) | 0.51(16) | 0.19(9) | -0.17(8) | -0.14(5) |
| C(52A) | 0.8(2) | 0.04(2) | 0.07(3) | -0.03(2) | -0.09(7) | 0.01(7) |
| C(52B) | 0.23(7) | 0.10(4) | 0.13(5) | -0.01(4) | 0.04(4) | 0.09(4) |
| C(53A) | 0.11(4) | 0.16(7) | 0.42(14) | 0.14(8) | -0.10(7) | 0.00(4) |
| C(53B) | 0.6(2) | 0.05(3) | 0.08(3) | 0.01(2) | -0.05(7) | 0.01(6) |
| C(54) | 0.045(7) | 0.077(9) | 0.069(8) | -0.008(7) | 0.014(6) | -0.004(6) |
| C(55) | 0.091(15) | 0.13(2) | 0.44(5) | 0.03(2) | 0.05(2) | -0.040(14) |
| C(56) | 0.079(12) | 0.21(2) | 0.16(2) | 0.058(17) | -0.007(12) | 0.022(13) |
| C(57) | 0.075(12) | 0.23(3) | 0.22(2) | -0.15(2) | 0.008(13) | 0.017(14) |
| C(60) | 0.038(5) | 0.049(6) | 0.048(6) | -0.006(5) | -0.006(5) | -0.007(5) |
| C(61) | 0.046(6) | 0.050(7) | 0.063(7) | -0.007(6) | 0.002(5) | -0.004(5) |
| C(62) | 0.054(7) | 0.065(8) | 0.049(7) | 0.006(6) | 0.003(5) | -0.019(6) |
| C(63) | 0.063(8) | 0.044(7) | 0.089(10) | -0.004(7) | -0.024(7) | -0.010(6) |
| C(64) | 0.051(7) | 0.042(7) | 0.090(10) | -0.008(6) | -0.024(7) | -0.008(5) |
| C(65) | 0.041(6) | 0.054(7) | 0.056(7) | -0.017(6) | 0.001(5) | -0.004(5) |
| C(66) | 0.043(6) | 0.052(7) | 0.049(7) | -0.001(5) | -0.005(5) | 0.009(5) |
| C(67) | 0.049(7) | 0.070(8) | 0.074(9) | -0.011(7) | -0.008(6) | 0.000(6) |
| C(68) | 0.056(8) | 0.104(12) | 0.080(10) | -0.013(9) | -0.005(7) | 0.006(8) |
| C(69) | 0.051(8) | 0.114(13) | 0.083(10) | -0.022(9) | 0.005(7) | 0.029(8) |
| C(70) | 0.095(11) | 0.067(9) | 0.063(8) | -0.010(7) | -0.002(7) | 0.036(8) |
| C(71) | 0.063(8) | 0.071(9) | 0.055(7) | 0.000(6) | -0.003(6) | 0.007(6) |
| C(72) | 0.040(6) | 0.061(7) | 0.046(6) | -0.021(5) | -0.009(5) | -0.007(5) |
| C(73) | 0.049(6) | 0.071(8) | 0.040(6) | -0.003(5) | -0.001(5) | -0.013(6) |
| C(74) | 0.061(8) | 0.070(9) | 0.071(9) | -0.009(7) | -0.010(6) | -0.018(6) |
| C(75) | 0.061(8) | 0.090(10) | 0.063(8) | -0.018(8) | -0.018(6) | -0.022(7) |
| C(76) | 0.065(8) | 0.075(9) | 0.074(9) | 0.017(7) | -0.024(7) | 0.007(7) |
| C(77) | 0.061(8) | 0.077(9) | 0.064(8) | 0.008(7) | -0.017(6) | -0.012(7) |

Kristallstruktur von 25:

Tabelle 49: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 25.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|------------|-------------|------------|-------------|-----------|
| Re(1) | 0.17123(2) | 0.39714(3) | 0.14650(2) | 0.03184(13) | 1 |
| P(1) | 0.37593(9) | 0.20380(17) | 0.05126(9) | 0.0245(4) | 1 |
| O(1) | 0.3738(3) | 0.4301(4) | 0.1338(3) | 0.0300(12) | 1 |
| N(1) | 0.2170(4) | 0.3438(6) | 0.2220(3) | 0.0376(16) | 1 |
| N(2) | 0.1353(3) | 0.2851(7) | 0.0910(3) | 0.0430(18) | 1 |
| N(3) | 0.1112(3) | 0.5074(7) | 0.1621(3) | 0.0434(18) | 1 |
| C(1) | 0.2522(4) | 0.4878(7) | 0.0961(4) | 0.0284(16) | 1 |
| C(2) | 0.3180(4) | 0.4026(6) | 0.1011(3) | 0.0251(15) | 1 |
| C(3) | 0.3082(4) | 0.2966(7) | 0.0634(4) | 0.0274(16) | 1 |
| C(4) | 0.2331(4) | 0.5183(6) | 0.0205(4) | 0.0268(16) | 1 |
| C(5) | 0.1647(4) | 0.5326(8) | -0.0093(4) | 0.046(2) | 1 |
| C(6) | 0.1516(5) | 0.5670(9) | -0.0775(5) | 0.058(3) | 1 |
| C(7) | 0.2050(5) | 0.5899(8) | -0.1172(4) | 0.050(2) | 1 |
| C(8) | 0.2731(5) | 0.5801(7) | -0.0891(4) | 0.046(2) | 1 |
| C(9) | 0.2864(4) | 0.5441(7) | -0.0202(4) | 0.0349(19) | 1 |
| C(10) | 0.2683(4) | 0.6028(7) | 0.1366(4) | 0.0300(16) | 1 |
| C(11) | 0.2535(5) | 0.7125(7) | 0.1080(4) | 0.051(2) | 1 |
| C(12) | 0.2668(6) | 0.8173(8) | 0.1447(5) | 0.065(3) | 1 |
| C(13) | 0.2976(5) | 0.8142(8) | 0.2098(4) | 0.048(2) | 1 |
| C(14) | 0.3146(4) | 0.7074(7) | 0.2400(4) | 0.0372(19) | 1 |
| C(15) | 0.3003(4) | 0.6029(7) | 0.2040(4) | 0.0320(17) | 1 |
| C(16) | 0.4446(4) | 0.2668(6) | 0.0050(4) | 0.0281(16) | 1 |
| C(17) | 0.4254(5) | 0.3491(8) | -0.0464(4) | 0.041(2) | 1 |
| C(18) | 0.4755(6) | 0.3923(8) | -0.0865(5) | 0.053(2) | 1 |
| C(19) | 0.5441(5) | 0.3531(8) | -0.0773(4) | 0.048(2) | 1 |
| C(20) | 0.5632(4) | 0.2698(8) | -0.0271(5) | 0.048(2) | 1 |
| C(21) | 0.5139(4) | 0.2294(7) | 0.0141(4) | 0.0385(19) | 1 |
| C(22) | 0.3378(4) | 0.0863(6) | -0.0027(4) | 0.0280(16) | 1 |
| C(23) | 0.3742(4) | 0.0412(7) | -0.0563(4) | 0.0385(19) | 1 |
| C(24) | 0.3425(5) | -0.0470(8) | -0.0969(5) | 0.051(2) | 1 |
| C(25) | 0.2783(5) | -0.0917(7) | -0.0853(5) | 0.048(2) | 1 |
| C(26) | 0.2440(5) | -0.0485(8) | -0.0323(5) | 0.047(2) | 1 |
| C(27) | 0.2721(4) | 0.0416(7) | 0.0090(4) | 0.0380(19) | 1 |
| C(28) | 0.4238(4) | 0.1334(7) | 0.1247(4) | 0.0298(17) | 1 |
| C(29) | 0.4298(5) | 0.0117(7) | 0.1291(4) | 0.046(2) | 1 |
| C(30) | 0.4724(5) | -0.0420(8) | 0.1808(5) | 0.059(3) | 1 |
| C(31) | 0.5088(5) | 0.0257(8) | 0.2302(4) | 0.049(2) | 1 |
| C(32) | 0.5031(5) | 0.1457(8) | 0.2267(4) | 0.051(2) | 1 |
| C(33) | 0.4626(4) | 0.2004(8) | 0.1748(4) | 0.042(2) | 1 |
| C(34) | 0.2414(5) | 0.2457(8) | 0.2669(4) | 0.047(2) | 1 |
| C(35) | 0.3202(6) | 0.2621(12) | 0.2810(6) | 0.087(4) | 1 |
| C(36) | 0.2258(9) | 0.1298(8) | 0.2324(6) | 0.093(5) | 1 |
| C(37) | 0.2072(6) | 0.2587(10) | 0.3350(5) | 0.074(3) | 1 |
| C(38) | 0.0771(5) | 0.2256(10) | 0.0513(5) | 0.061(3) | 1 |
| C(39) | 0.0122(6) | 0.2904(19) | 0.0549(10) | 0.182(11) | 1 |
| C(40) | 0.0734(9) | 0.0994(13) | 0.0826(8) | 0.127(7) | 1 |
| C(41) | 0.0965(6) | 0.2092(13) | -0.0202(5) | 0.092(4) | 1 |
| C(42) | 0.0761(5) | 0.5796(10) | 0.2106(6) | 0.064(3) | 1 |
| C(43) | 0.0695(18) | 0.696(2) | 0.1812(13) | 0.30(2) | 1 |
| C(44) | 0.0065(9) | 0.530(3) | 0.2188(13) | 0.27(2) | 1 |
| C(45) | 0.1160(8) | 0.5878(19) | 0.2758(8) | 0.189(12) | 1 |

Tabelle 50: Anisotrope Auslenkungsparameter von 25.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| Re(1) | 0.02632(18) | 0.03707(19) | 0.03235(18) | -0.00342(16) | 0.00387(11) | 0.00045(16) |
| P(1) | 0.0249(9) | 0.0218(9) | 0.0262(9) | -0.0016(8) | -0.0003(7) | 0.0019(8) |
| O(1) | 0.029(3) | 0.022(3) | 0.037(3) | 0.000(2) | -0.004(2) | 0.002(2) |
| N(1) | 0.047(4) | 0.035(4) | 0.030(3) | 0.001(3) | 0.001(3) | 0.000(3) |
| N(2) | 0.036(4) | 0.052(5) | 0.041(4) | -0.008(3) | 0.006(3) | -0.017(3) |
| N(3) | 0.025(3) | 0.066(5) | 0.038(4) | 0.002(4) | -0.008(3) | -0.002(4) |
| C(1) | 0.026(4) | 0.028(4) | 0.031(4) | 0.006(3) | 0.002(3) | 0.003(3) |
| C(2) | 0.026(4) | 0.021(4) | 0.028(3) | 0.002(3) | 0.005(3) | -0.003(3) |
| C(3) | 0.023(4) | 0.026(4) | 0.033(4) | 0.002(3) | 0.002(3) | 0.000(3) |
| C(4) | 0.033(4) | 0.019(4) | 0.028(4) | 0.001(3) | 0.000(3) | 0.013(3) |
| C(5) | 0.034(5) | 0.063(6) | 0.041(5) | 0.001(4) | -0.001(4) | 0.014(4) |
| C(6) | 0.054(6) | 0.067(7) | 0.049(6) | -0.003(5) | -0.021(5) | 0.024(5) |
| C(7) | 0.079(7) | 0.040(5) | 0.028(4) | 0.000(4) | -0.004(4) | 0.019(5) |
| C(8) | 0.070(6) | 0.037(5) | 0.030(4) | 0.008(4) | 0.002(4) | 0.003(4) |
| C(9) | 0.046(5) | 0.027(4) | 0.030(4) | 0.002(3) | -0.007(4) | -0.002(4) |
| C(10) | 0.041(4) | 0.023(4) | 0.027(4) | -0.004(3) | 0.011(3) | 0.006(4) |
| C(11) | 0.089(7) | 0.033(5) | 0.027(4) | -0.001(4) | -0.007(4) | 0.017(5) |
| C(12) | 0.129(10) | 0.019(4) | 0.046(5) | 0.004(4) | -0.004(6) | 0.015(5) |
| C(13) | 0.077(7) | 0.031(5) | 0.036(4) | -0.006(4) | 0.007(4) | 0.006(5) |
| C(14) | 0.055(5) | 0.027(4) | 0.029(4) | -0.002(3) | 0.000(4) | 0.002(4) |
| C(15) | 0.035(4) | 0.029(4) | 0.031(4) | 0.009(4) | 0.003(3) | 0.003(4) |
| C(16) | 0.032(4) | 0.024(4) | 0.028(4) | 0.000(3) | 0.005(3) | -0.003(3) |
| C(17) | 0.043(5) | 0.041(5) | 0.040(5) | 0.002(4) | -0.002(4) | 0.006(4) |
| C(18) | 0.076(7) | 0.046(5) | 0.040(5) | 0.013(4) | 0.021(5) | -0.002(5) |
| C(19) | 0.050(6) | 0.052(6) | 0.043(5) | -0.003(4) | 0.010(4) | -0.017(5) |
| C(20) | 0.032(5) | 0.059(6) | 0.053(5) | -0.014(5) | 0.013(4) | -0.012(4) |
| C(21) | 0.033(5) | 0.034(5) | 0.048(5) | 0.005(4) | -0.001(4) | 0.005(4) |
| C(22) | 0.037(4) | 0.017(4) | 0.030(4) | 0.001(3) | -0.002(3) | 0.003(3) |
| C(23) | 0.038(5) | 0.038(5) | 0.038(4) | -0.011(4) | 0.000(4) | 0.010(4) |
| C(24) | 0.059(6) | 0.043(5) | 0.047(5) | -0.022(4) | -0.014(4) | 0.006(5) |
| C(25) | 0.061(6) | 0.027(4) | 0.051(5) | -0.014(4) | -0.018(5) | 0.000(4) |
| C(26) | 0.049(5) | 0.037(5) | 0.054(6) | 0.004(4) | -0.008(4) | -0.017(4) |
| C(27) | 0.043(5) | 0.036(5) | 0.035(4) | -0.006(4) | 0.005(4) | -0.012(4) |
| C(28) | 0.028(4) | 0.032(4) | 0.030(4) | -0.001(3) | 0.003(3) | 0.004(3) |
| C(29) | 0.064(6) | 0.028(4) | 0.042(5) | 0.003(4) | -0.014(4) | -0.009(4) |
| C(30) | 0.080(7) | 0.030(5) | 0.061(6) | 0.017(5) | -0.024(5) | 0.001(5) |
| C(31) | 0.055(6) | 0.048(6) | 0.039(5) | 0.011(4) | -0.016(4) | 0.007(5) |
| C(32) | 0.057(6) | 0.053(6) | 0.039(5) | -0.012(4) | -0.008(4) | 0.013(5) |
| C(33) | 0.050(5) | 0.034(4) | 0.041(5) | -0.015(4) | -0.009(4) | 0.011(4) |
| C(34) | 0.062(6) | 0.038(5) | 0.042(5) | 0.008(4) | 0.009(4) | 0.011(5) |
| C(35) | 0.072(8) | 0.118(11) | 0.073(8) | 0.037(7) | 0.012(6) | 0.035(8) |
| C(36) | 0.174(15) | 0.029(6) | 0.076(8) | -0.006(5) | 0.002(9) | -0.001(7) |
| C(37) | 0.112(10) | 0.064(7) | 0.049(6) | 0.016(5) | 0.032(6) | 0.005(7) |
| C(38) | 0.037(5) | 0.088(8) | 0.060(6) | -0.028(6) | 0.011(4) | -0.031(5) |
| C(39) | 0.027(6) | 0.27(2) | 0.25(2) | -0.18(2) | -0.008(9) | 0.010(10) |
| C(40) | 0.135(14) | 0.131(14) | 0.112(12) | -0.017(10) | 0.004(10) | -0.096(12) |
| C(41) | 0.072(8) | 0.133(12) | 0.065(7) | -0.038(8) | -0.019(6) | -0.008(8) |
| C(42) | 0.037(5) | 0.088(9) | 0.068(7) | -0.027(6) | 0.005(5) | 0.030(5) |
| C(43) | 0.53(5) | 0.19(2) | 0.22(3) | 0.02(2) | 0.19(3) | 0.25(3) |
| C(44) | 0.110(14) | 0.43(4) | 0.30(3) | -0.29(3) | 0.136(18) | -0.13(2) |
| C(45) | 0.109(12) | 0.34(3) | 0.111(12) | -0.158(16) | -0.043(10) | 0.122(15) |

Kristallstruktur von 26:

Tabelle 51: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 26.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|------------|------------|-----------|
| Re(1) | 1.43290(2) | 0.27714(1) | 0.83312(1) | 0.03045(7) | 1 |
| S(1) | 1.44305(11) | 0.15916(7) | 0.79041(6) | 0.0345(3) | 1 |
| S(2) | 1.59932(13) | 0.03302(7) | 0.79688(7) | 0.0418(3) | 1 |
| P(1) | 1.78653(12) | 0.11101(7) | 0.90897(6) | 0.0299(3) | 1 |
| N(1) | 1.3097(4) | 0.3113(2) | 0.7819(2) | 0.0355(10) | 1 |
| N(2) | 1.4016(4) | 0.2781(2) | 0.9251(2) | 0.0402(10) | 1 |
| N(3) | 1.5736(4) | 0.3173(2) | 0.8144(2) | 0.0378(10) | 1 |
| C(1) | 1.6534(5) | 0.1510(3) | 0.8758(2) | 0.0322(11) | 1 |
| C(2) | 1.5772(4) | 0.1171(3) | 0.8278(2) | 0.0324(11) | 1 |
| C(3) | 1.1922(5) | 0.3480(3) | 0.7729(3) | 0.0427(13) | 1 |
| C(4) | 1.1209(6) | 0.3104(4) | 0.7128(4) | 0.092(3) | 1 |
| C(5) | 1.2188(7) | 0.4230(3) | 0.7497(5) | 0.093(3) | 1 |
| C(6) | 1.1195(6) | 0.3456(5) | 0.8413(4) | 0.093(3) | 1 |
| C(7) | 1.4232(5) | 0.3048(3) | 0.9984(3) | 0.0443(13) | 1 |
| C(8) | 1.4704(11) | 0.3782(5) | 0.9941(4) | 0.140(5) | 1 |
| C(9) | 1.5143(11) | 0.2572(6) | 1.0336(4) | 0.165(6) | 1 |
| C(10) | 1.3013(7) | 0.3034(5) | 1.0370(4) | 0.106(3) | 1 |
| C(11) | 1.6575(5) | 0.3688(3) | 0.7807(3) | 0.0422(13) | 1 |
| C(12) | 1.7313(6) | 0.3296(4) | 0.7245(4) | 0.083(2) | 1 |
| C(13) | 1.7430(7) | 0.3990(4) | 0.8372(4) | 0.092(3) | 1 |
| C(14) | 1.5829(6) | 0.4266(3) | 0.7460(4) | 0.0655(18) | 1 |
| C(15) | 1.9065(4) | 0.1025(2) | 0.8421(2) | 0.0294(11) | 1 |
| C(16) | 1.8820(5) | 0.1216(3) | 0.7715(3) | 0.0412(13) | 1 |
| C(17) | 1.9778(6) | 0.1200(3) | 0.7222(3) | 0.0543(16) | 1 |
| C(18) | 2.0943(5) | 0.1010(3) | 0.7421(3) | 0.0503(15) | 1 |
| C(19) | 2.1196(5) | 0.0819(3) | 0.8117(3) | 0.0459(14) | 1 |
| C(20) | 2.0254(5) | 0.0825(3) | 0.8619(3) | 0.0375(12) | 1 |
| C(21) | 1.8501(4) | 0.1725(3) | 0.9743(2) | 0.0319(11) | 1 |
| C(22) | 1.8640(5) | 0.1562(3) | 1.0463(3) | 0.0441(13) | 1 |
| C(23) | 1.9103(5) | 0.2069(3) | 1.0940(3) | 0.0530(16) | 1 |
| C(24) | 1.9442(6) | 0.2725(3) | 1.0703(3) | 0.0566(16) | 1 |
| C(25) | 1.9336(6) | 0.2885(3) | 0.9989(3) | 0.0622(18) | 1 |
| C(26) | 1.8863(6) | 0.2387(3) | 0.9509(3) | 0.0526(16) | 1 |
| C(27) | 1.7603(4) | 0.0279(3) | 0.9545(2) | 0.0329(11) | 1 |
| C(28) | 1.6663(5) | 0.0270(3) | 1.0062(3) | 0.0416(13) | 1 |
| C(29) | 1.6411(5) | -0.0352(3) | 1.0431(3) | 0.0502(15) | 1 |
| C(30) | 1.7067(5) | -0.0962(3) | 1.0279(3) | 0.0498(15) | 1 |
| C(31) | 1.7985(5) | -0.0956(3) | 0.9770(3) | 0.0458(14) | 1 |
| C(32) | 1.8259(5) | -0.0328(3) | 0.9412(3) | 0.0393(12) | 1 |
| C(40) | 1.586(3) | -0.0205(10) | 0.454(2) | 0.187(8) | 1 |
| C(41) | 1.624(3) | 0.0023(12) | 0.5222(18) | 0.209(15) | 1 |
| C(42) | 1.465(3) | -0.0219(11) | 0.4327(18) | 0.190(11) | 1 |
| C(43) | 1.677(3) | -0.0380(11) | 0.4224(17) | 0.172(14) | 0.50 |

Tabelle 52: Anisotrope Auslenkungsparameter von 26.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Re(1) | 0.03238(11) | 0.03127(10) | 0.02768(10) | 0.00390(10) | -0.00154(7) | -0.00077(11) |
| S(1) | 0.0319(7) | 0.0358(7) | 0.0358(7) | -0.0029(6) | -0.0049(5) | -0.0014(6) |
| S(2) | 0.0441(8) | 0.0347(7) | 0.0464(8) | -0.0095(6) | -0.0032(6) | 0.0021(6) |
| P(1) | 0.0307(7) | 0.0328(7) | 0.0261(6) | 0.0009(5) | -0.0003(5) | -0.0016(6) |
| N(1) | 0.034(2) | 0.039(2) | 0.033(2) | -0.0030(18) | -0.0023(18) | 0.0043(19) |
| N(2) | 0.054(3) | 0.036(2) | 0.030(2) | 0.000(2) | 0.0030(19) | -0.004(2) |
| N(3) | 0.044(3) | 0.027(2) | 0.042(2) | 0.0052(18) | 0.001(2) | 0.001(2) |
| C(1) | 0.036(3) | 0.030(3) | 0.030(3) | -0.005(2) | -0.002(2) | 0.004(2) |
| C(2) | 0.026(3) | 0.040(3) | 0.031(3) | -0.001(2) | 0.001(2) | -0.001(2) |
| C(3) | 0.029(3) | 0.052(3) | 0.046(3) | 0.002(3) | -0.001(2) | 0.005(3) |

| | | | | | | |
|-------|-----------|-----------|----------|-----------|------------|------------|
| C(4) | 0.054(4) | 0.120(7) | 0.103(6) | -0.032(5) | -0.031(4) | 0.007(4) |
| C(5) | 0.066(5) | 0.053(4) | 0.159(8) | 0.030(5) | 0.002(5) | 0.018(4) |
| C(6) | 0.052(4) | 0.144(8) | 0.084(5) | 0.013(5) | 0.021(4) | 0.028(5) |
| C(7) | 0.053(4) | 0.050(3) | 0.030(3) | -0.008(2) | -0.003(2) | 0.000(3) |
| C(8) | 0.263(13) | 0.107(7) | 0.050(4) | -0.026(5) | 0.015(6) | -0.092(8) |
| C(9) | 0.220(12) | 0.207(11) | 0.066(5) | -0.071(6) | -0.080(7) | 0.150(10) |
| C(10) | 0.096(6) | 0.154(8) | 0.069(5) | -0.040(5) | 0.024(4) | -0.032(6) |
| C(11) | 0.036(3) | 0.042(3) | 0.048(3) | 0.013(3) | -0.006(2) | -0.005(2) |
| C(12) | 0.061(5) | 0.082(5) | 0.106(6) | 0.001(5) | 0.034(4) | -0.001(4) |
| C(13) | 0.092(6) | 0.105(6) | 0.080(5) | 0.034(5) | -0.036(4) | -0.060(5) |
| C(14) | 0.065(4) | 0.048(4) | 0.084(5) | 0.032(3) | -0.004(4) | -0.005(3) |
| C(15) | 0.030(3) | 0.030(2) | 0.028(2) | 0.002(2) | 0.002(2) | -0.003(2) |
| C(16) | 0.043(3) | 0.048(3) | 0.032(3) | 0.011(2) | 0.000(2) | -0.002(3) |
| C(17) | 0.058(4) | 0.071(4) | 0.035(3) | 0.015(3) | 0.007(3) | -0.006(3) |
| C(18) | 0.050(4) | 0.057(4) | 0.045(3) | 0.003(3) | 0.020(3) | -0.009(3) |
| C(19) | 0.037(3) | 0.048(3) | 0.052(3) | -0.005(3) | 0.007(3) | -0.005(3) |
| C(20) | 0.038(3) | 0.044(3) | 0.031(3) | -0.001(2) | -0.002(2) | -0.002(2) |
| C(21) | 0.026(3) | 0.041(3) | 0.028(2) | -0.004(2) | 0.0006(19) | 0.000(2) |
| C(22) | 0.051(3) | 0.047(3) | 0.034(3) | 0.001(3) | -0.001(2) | -0.006(3) |
| C(23) | 0.057(4) | 0.070(4) | 0.032(3) | -0.005(3) | -0.004(3) | 0.004(3) |
| C(24) | 0.067(4) | 0.063(4) | 0.040(3) | -0.019(3) | -0.004(3) | -0.006(4) |
| C(25) | 0.083(5) | 0.048(4) | 0.056(4) | -0.007(3) | 0.004(3) | -0.025(3) |
| C(26) | 0.077(4) | 0.048(4) | 0.033(3) | 0.000(2) | -0.002(3) | -0.014(3) |
| C(27) | 0.028(3) | 0.042(3) | 0.029(3) | 0.005(2) | -0.001(2) | -0.007(2) |
| C(28) | 0.036(3) | 0.045(3) | 0.044(3) | 0.008(3) | 0.006(2) | -0.002(2) |
| C(29) | 0.043(3) | 0.067(4) | 0.040(3) | 0.007(3) | 0.010(3) | -0.009(3) |
| C(30) | 0.054(4) | 0.049(4) | 0.047(3) | 0.017(3) | 0.001(3) | -0.014(3) |
| C(31) | 0.053(4) | 0.038(3) | 0.047(3) | 0.006(3) | -0.006(3) | 0.001(3) |
| C(32) | 0.044(3) | 0.041(3) | 0.032(3) | 0.000(2) | 0.003(2) | 0.000(3) |
| C(40) | 0.18(2) | 0.096(12) | 0.28(3) | 0.121(17) | 0.021(18) | 0.013(12) |
| C(41) | 0.28(4) | 0.102(14) | 0.24(3) | 0.098(17) | -0.12(3) | -0.06(2) |
| C(42) | 0.21(3) | 0.083(11) | 0.27(3) | 0.098(16) | -0.11(2) | -0.034(14) |
| C(43) | 0.19(3) | 0.075(15) | 0.25(4) | 0.075(19) | 0.08(3) | 0.004(18) |

Kristallstruktur von 27:

Tabelle 53: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 27.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Re(1) | 0.26001(3) | 0.73896(2) | 0.31847(2) | 0.04052(11) | 1 |
| Re(2) | 0.57242(3) | 1.17362(2) | 0.16014(2) | 0.03567(10) | 1 |
| N(1) | 0.4347(8) | 0.7142(6) | 0.3572(4) | 0.068(2) | 1 |
| N(2) | 0.2175(8) | 0.6525(5) | 0.2692(4) | 0.0582(19) | 1 |
| N(3) | 0.1374(8) | 0.7636(5) | 0.3934(4) | 0.064(2) | 1 |
| N(4) | 0.4841(7) | 1.2465(4) | 0.0692(3) | 0.0451(15) | 1 |
| N(5) | 0.7142(7) | 1.2263(4) | 0.1900(4) | 0.0467(16) | 1 |
| N(6) | 0.4533(7) | 1.1352(4) | 0.2421(3) | 0.0429(15) | 1 |
| S(1) | 0.3419(2) | 0.87607(13) | 0.14055(11) | 0.0413(4) | 1 |
| S(2) | 0.8432(2) | 1.01577(14) | 0.15112(12) | 0.0433(5) | 1 |
| O(1) | 0.4977(6) | 0.8531(4) | 0.1397(4) | 0.0574(15) | 1 |
| O(2) | 0.9457(6) | 1.0760(4) | 0.1037(4) | 0.0685(17) | 1 |
| C(1) | 0.5792(9) | 0.6683(7) | 0.3709(5) | 0.060(2) | 1 |
| C(2) | 0.6036(13) | 0.5897(10) | 0.3265(9) | 0.123(5) | 1 |
| C(3) | 0.6073(13) | 0.6276(9) | 0.4631(6) | 0.102(4) | 1 |
| C(4) | 0.6732(10) | 0.7493(9) | 0.3347(8) | 0.104(4) | 1 |
| C(5) | 0.1457(11) | 0.5722(7) | 0.2600(6) | 0.064(2) | 1 |
| C(6) | 0.2565(19) | 0.4890(12) | 0.2603(16) | 0.228(12) | 1 |
| C(7) | 0.057(3) | 0.6007(12) | 0.1836(11) | 0.250(14) | 1 |
| C(8) | 0.0530(17) | 0.5392(11) | 0.3342(10) | 0.148(7) | 1 |
| C(9) | 0.1050(10) | 0.7679(7) | 0.4787(5) | 0.061(2) | 1 |
| C(10) | 0.230(2) | 0.740(3) | 0.5285(11) | 0.37(3) | 1 |
| C(11) | 0.072(4) | 0.8661(13) | 0.4820(11) | 0.33(2) | 1 |
| C(12) | 0.008(3) | 0.7088(19) | 0.5142(9) | 0.293(19) | 1 |
| C(13) | 0.2496(9) | 0.8659(6) | 0.2275(4) | 0.0427(18) | 1 |
| C(14) | 0.3008(9) | 0.9973(6) | 0.0832(5) | 0.056(2) | 1 |
| C(15) | 0.2684(9) | 0.8098(6) | 0.0796(5) | 0.053(2) | 1 |
| C(20) | 0.3603(9) | 1.3077(6) | 0.0270(5) | 0.048(2) | 1 |
| C(21) | 0.2515(13) | 1.2471(8) | 0.0127(9) | 0.113(5) | 1 |
| C(22) | 0.4086(13) | 1.3657(8) | -0.0587(6) | 0.109(5) | 1 |
| C(23) | 0.2987(13) | 1.3749(8) | 0.0786(7) | 0.105(4) | 1 |
| C(24) | 0.7985(10) | 1.3074(6) | 0.1744(5) | 0.053(2) | 1 |
| C(25) | 0.9444(10) | 1.2729(7) | 0.2199(6) | 0.069(3) | 1 |
| C(26) | 0.8190(12) | 1.3475(8) | 0.0811(6) | 0.089(3) | 1 |
| C(27) | 0.7144(11) | 1.3841(6) | 0.2130(6) | 0.073(3) | 1 |
| C(28) | 0.4130(10) | 1.1181(7) | 0.3285(5) | 0.056(2) | 1 |
| C(29) | 0.2600(14) | 1.1040(12) | 0.3371(8) | 0.139(6) | 1 |
| C(30) | 0.484(2) | 1.0179(14) | 0.3738(8) | 0.214(12) | 1 |
| C(31) | 0.443(3) | 1.1940(15) | 0.3635(9) | 0.247(14) | 1 |
| C(32) | 0.6742(9) | 1.0506(6) | 0.1341(5) | 0.0404(19) | 1 |
| C(33) | 0.8766(9) | 0.8974(6) | 0.1375(5) | 0.059(2) | 1 |
| C(34) | 0.8961(9) | 0.9947(7) | 0.2591(5) | 0.066(3) | 1 |

Tabelle 54: Anisotrope Auslenkungsparameter von 27.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| Re(1) | 0.0417(2) | 0.0436(2) | 0.03741(17) | -0.01106(13) | 0.00121(14) | -0.00831(15) |
| Re(2) | 0.03511(18) | 0.03458(17) | 0.03616(16) | -0.00780(12) | 0.00077(13) | -0.00214(14) |
| N(1) | 0.051(5) | 0.070(5) | 0.068(5) | 0.007(4) | 0.002(4) | -0.010(4) |
| N(2) | 0.075(5) | 0.048(4) | 0.056(4) | -0.012(3) | -0.004(4) | -0.027(4) |
| N(3) | 0.078(5) | 0.070(5) | 0.047(4) | -0.017(4) | 0.010(4) | -0.016(4) |
| N(4) | 0.050(4) | 0.042(4) | 0.041(3) | -0.010(3) | 0.001(3) | 0.004(3) |
| N(5) | 0.043(4) | 0.040(4) | 0.056(4) | -0.010(3) | -0.001(3) | -0.004(3) |
| N(6) | 0.046(4) | 0.039(3) | 0.042(3) | -0.007(3) | 0.003(3) | -0.006(3) |
| S(1) | 0.0404(10) | 0.0399(10) | 0.0426(9) | -0.0095(8) | 0.0038(8) | -0.0038(9) |
| S(2) | 0.0363(10) | 0.0388(10) | 0.0527(11) | -0.0092(9) | -0.0023(9) | -0.0002(9) |

| | | | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| O(1) | 0.037(3) | 0.057(4) | 0.077(4) | -0.017(3) | 0.003(3) | -0.005(3) |
| O(2) | 0.043(3) | 0.063(4) | 0.092(4) | -0.006(3) | 0.011(3) | -0.009(3) |
| C(1) | 0.044(5) | 0.061(6) | 0.068(5) | -0.002(5) | -0.006(4) | -0.006(5) |
| C(2) | 0.071(8) | 0.146(13) | 0.170(13) | -0.087(11) | -0.022(8) | 0.023(8) |
| C(3) | 0.095(9) | 0.110(10) | 0.081(7) | 0.010(7) | -0.035(7) | -0.004(8) |
| C(4) | 0.048(6) | 0.116(10) | 0.122(9) | 0.026(8) | -0.016(6) | -0.027(6) |
| C(5) | 0.069(6) | 0.054(5) | 0.076(6) | -0.027(5) | 0.004(5) | -0.019(5) |
| C(6) | 0.145(15) | 0.142(15) | 0.48(4) | -0.22(2) | 0.019(19) | -0.019(12) |
| C(7) | 0.42(3) | 0.143(15) | 0.182(16) | 0.053(12) | -0.20(2) | -0.18(2) |
| C(8) | 0.159(15) | 0.138(13) | 0.189(15) | -0.084(12) | 0.079(13) | -0.106(12) |
| C(9) | 0.067(6) | 0.086(7) | 0.033(4) | -0.015(4) | 0.007(4) | -0.020(5) |
| C(10) | 0.139(18) | 0.88(8) | 0.115(14) | -0.23(3) | -0.048(13) | 0.11(3) |
| C(11) | 0.74(6) | 0.130(15) | 0.131(14) | -0.071(12) | 0.23(3) | -0.10(3) |
| C(12) | 0.43(4) | 0.46(4) | 0.098(11) | -0.139(18) | 0.136(18) | -0.37(3) |
| C(13) | 0.052(5) | 0.040(4) | 0.040(4) | -0.014(3) | 0.004(3) | -0.008(4) |
| C(14) | 0.051(5) | 0.043(5) | 0.067(5) | 0.000(4) | 0.004(4) | -0.004(4) |
| C(15) | 0.047(5) | 0.068(6) | 0.045(4) | -0.020(4) | 0.008(4) | -0.006(4) |
| C(20) | 0.046(5) | 0.048(5) | 0.047(4) | -0.012(4) | -0.001(4) | 0.010(4) |
| C(21) | 0.087(9) | 0.077(8) | 0.163(12) | -0.016(8) | -0.052(9) | 0.022(7) |
| C(22) | 0.131(11) | 0.077(7) | 0.077(7) | 0.033(6) | 0.017(7) | 0.036(7) |
| C(23) | 0.118(10) | 0.092(8) | 0.105(8) | -0.051(7) | -0.022(8) | 0.049(8) |
| C(24) | 0.060(5) | 0.043(5) | 0.059(5) | -0.013(4) | -0.001(4) | -0.016(4) |
| C(25) | 0.057(6) | 0.071(6) | 0.086(6) | -0.026(5) | -0.004(5) | -0.020(5) |
| C(26) | 0.097(9) | 0.086(8) | 0.078(7) | 0.000(6) | -0.001(6) | -0.037(7) |
| C(27) | 0.078(7) | 0.044(5) | 0.106(7) | -0.032(5) | -0.001(6) | -0.011(5) |
| C(28) | 0.061(6) | 0.071(6) | 0.036(4) | -0.014(4) | 0.004(4) | -0.006(5) |
| C(29) | 0.118(11) | 0.209(17) | 0.112(10) | -0.060(11) | 0.078(9) | -0.084(12) |
| C(30) | 0.22(2) | 0.26(2) | 0.075(9) | 0.046(11) | 0.051(11) | 0.122(18) |
| C(31) | 0.46(4) | 0.27(2) | 0.111(11) | -0.135(14) | 0.156(17) | -0.29(3) |
| C(32) | 0.039(5) | 0.037(5) | 0.048(4) | -0.012(4) | -0.005(4) | -0.009(4) |
| C(33) | 0.056(5) | 0.049(5) | 0.071(5) | -0.017(4) | -0.001(4) | 0.006(4) |
| C(34) | 0.057(6) | 0.071(6) | 0.070(5) | -0.029(5) | -0.023(5) | 0.018(5) |

Kristallstruktur von 28:

Tabelle 55: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 28.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Ta(1) | 0.46334(2) | 0.55991(2) | 0.21122(1) | 0.03131(13) | 1 |
| P(1) | 0.55797(11) | 0.65222(10) | 0.05520(9) | 0.0323(5) | 1 |
| P(2) | 0.26472(11) | 0.59572(10) | 0.23421(10) | 0.0357(5) | 1 |
| P(3) | 0.47164(11) | 0.37983(10) | 0.30650(9) | 0.0353(5) | 1 |
| N(1) | 0.5450(3) | 0.5902(3) | 0.2397(3) | 0.0423(16) | 1 |
| C(1) | 0.4980(5) | 0.5854(5) | 0.1148(5) | 0.042(3) | 1 |
| C(2) | 0.3606(4) | 0.6169(4) | 0.2390(5) | 0.042(2) | 1 |
| C(3) | 0.4364(5) | 0.4453(4) | 0.2520(4) | 0.037(2) | 1 |
| C(4) | 0.6073(4) | 0.6232(4) | 0.2623(4) | 0.052(2) | 1 |
| C(5) | 0.6556(5) | 0.6869(5) | 0.2085(4) | 0.071(3) | 1 |
| C(6) | 0.6623(7) | 0.5629(5) | 0.2882(7) | 0.123(5) | 1 |
| C(7) | 0.5618(6) | 0.6538(6) | 0.3135(5) | 0.089(3) | 1 |
| C(8) | 0.6681(4) | 0.6362(4) | 0.0352(4) | 0.0314(18) | 1 |
| C(9) | 0.7189(5) | 0.6693(4) | -0.0228(4) | 0.040(2) | 1 |
| C(10) | 0.8017(5) | 0.6555(4) | -0.0358(4) | 0.050(2) | 1 |
| C(11) | 0.8355(5) | 0.6090(5) | 0.0108(5) | 0.052(2) | 1 |
| C(12) | 0.7861(5) | 0.5756(4) | 0.0689(5) | 0.054(2) | 1 |
| C(13) | 0.7015(5) | 0.5877(4) | 0.0823(4) | 0.044(2) | 1 |
| C(14) | 0.5238(4) | 0.6695(4) | -0.0177(3) | 0.0335(18) | 1 |
| C(15) | 0.4799(4) | 0.7305(4) | -0.0406(4) | 0.042(2) | 1 |
| C(16) | 0.4464(5) | 0.7380(4) | -0.0924(4) | 0.050(2) | 1 |
| C(17) | 0.4553(5) | 0.6840(5) | -0.1213(4) | 0.053(2) | 1 |
| C(18) | 0.4988(5) | 0.6226(4) | -0.1002(4) | 0.049(2) | 1 |
| C(19) | 0.5327(4) | 0.6157(4) | -0.0484(4) | 0.041(2) | 1 |
| C(20) | 0.5583(4) | 0.7429(4) | 0.0681(3) | 0.0361(19) | 1 |
| C(21) | 0.6217(5) | 0.7978(4) | 0.0406(4) | 0.047(2) | 1 |
| C(22) | 0.6146(5) | 0.8666(5) | 0.0494(4) | 0.057(2) | 1 |
| C(23) | 0.5429(6) | 0.8818(4) | 0.0862(4) | 0.052(2) | 1 |
| C(24) | 0.4800(5) | 0.8273(5) | 0.1142(4) | 0.047(2) | 1 |
| C(25) | 0.4869(4) | 0.7579(4) | 0.1062(3) | 0.0385(19) | 1 |
| C(26) | 0.2050(5) | 0.5206(4) | 0.3012(4) | 0.051(2) | 1 |
| C(27) | 0.2475(5) | 0.4828(5) | 0.3458(5) | 0.064(3) | 1 |
| C(28) | 0.2080(8) | 0.4268(6) | 0.3989(5) | 0.090(3) | 1 |
| C(29) | 0.1264(9) | 0.4084(7) | 0.4080(6) | 0.113(4) | 1 |
| C(30) | 0.0838(8) | 0.4457(9) | 0.3646(7) | 0.141(6) | 1 |
| C(31) | 0.1223(7) | 0.5011(7) | 0.3103(5) | 0.100(4) | 1 |
| C(32) | 0.1934(4) | 0.6701(4) | 0.2267(4) | 0.044(2) | 1 |
| C(33) | 0.1260(5) | 0.6706(4) | 0.1986(4) | 0.052(2) | 1 |
| C(34) | 0.0730(5) | 0.7279(6) | 0.1947(4) | 0.064(3) | 1 |
| C(35) | 0.0848(6) | 0.7835(5) | 0.2186(5) | 0.067(3) | 1 |
| C(36) | 0.1506(6) | 0.7842(5) | 0.2460(5) | 0.069(3) | 1 |
| C(37) | 0.2059(5) | 0.7284(5) | 0.2492(4) | 0.055(2) | 1 |
| C(38) | 0.2702(4) | 0.5675(4) | 0.1652(4) | 0.0336(18) | 1 |
| C(39) | 0.2623(4) | 0.4942(4) | 0.1665(4) | 0.046(2) | 1 |
| C(40) | 0.2742(5) | 0.4758(5) | 0.1125(5) | 0.054(2) | 1 |
| C(41) | 0.2938(4) | 0.5291(6) | 0.0553(5) | 0.053(2) | 1 |
| C(42) | 0.3021(4) | 0.6033(5) | 0.0514(4) | 0.048(2) | 1 |
| C(43) | 0.2909(4) | 0.6218(4) | 0.1061(4) | 0.044(2) | 1 |
| C(44) | 0.4470(4) | 0.3844(5) | 0.3865(4) | 0.043(2) | 1 |
| C(45) | 0.4438(5) | 0.4540(5) | 0.3945(4) | 0.055(2) | 1 |
| C(46) | 0.4244(6) | 0.4616(6) | 0.4533(6) | 0.080(3) | 1 |
| C(47) | 0.4069(6) | 0.4011(8) | 0.5058(5) | 0.088(3) | 1 |
| C(48) | 0.4096(6) | 0.3306(6) | 0.4993(5) | 0.084(3) | 1 |
| C(49) | 0.4297(5) | 0.3231(5) | 0.4397(5) | 0.063(2) | 1 |
| C(50) | 0.5835(4) | 0.3797(4) | 0.2865(4) | 0.0341(19) | 1 |
| C(51) | 0.6295(5) | 0.3532(4) | 0.3321(4) | 0.053(2) | 1 |
| C(52) | 0.7154(6) | 0.3499(5) | 0.3122(6) | 0.066(3) | 1 |
| C(53) | 0.7537(5) | 0.3726(5) | 0.2503(6) | 0.064(3) | 1 |
| C(54) | 0.7075(5) | 0.3989(4) | 0.2052(4) | 0.054(2) | 1 |
| C(55) | 0.6236(5) | 0.4036(4) | 0.2241(4) | 0.041(2) | 1 |
| C(56) | 0.4334(5) | 0.2864(4) | 0.3163(3) | 0.0394(19) | 1 |

| | | | | | |
|--------|-------------|--------------|-------------|-------------|---|
| C(57) | 0.4832(5) | 0.2328(5) | 0.3021(4) | 0.056(2) | 1 |
| C(58) | 0.4492(7) | 0.1639(5) | 0.3074(5) | 0.073(3) | 1 |
| C(59) | 0.3669(7) | 0.1471(5) | 0.3267(4) | 0.065(3) | 1 |
| C(60) | 0.3164(5) | 0.1986(5) | 0.3398(4) | 0.055(2) | 1 |
| C(61) | 0.3491(5) | 0.2685(5) | 0.3354(3) | 0.046(2) | 1 |
| Ta(2) | 0.91162(2) | 0.06379(2) | 0.20471(1) | 0.03223(14) | 1 |
| P(4) | 0.91398(11) | 0.15444(10) | 0.04873(9) | 0.0332(5) | 1 |
| P(5) | 1.09706(11) | 0.10157(10) | 0.22591(9) | 0.0341(5) | 1 |
| P(6) | 0.84013(12) | -0.11096(11) | 0.30699(10) | 0.0415(5) | 1 |
| N(2) | 0.8138(3) | 0.0966(3) | 0.2293(3) | 0.0448(17) | 1 |
| C(62) | 0.9365(5) | 0.0861(4) | 0.1085(4) | 0.038(2) | 1 |
| C(63) | 0.9979(5) | 0.1210(4) | 0.2323(4) | 0.038(2) | 1 |
| C(64) | 0.9097(5) | -0.0501(4) | 0.2512(4) | 0.043(2) | 1 |
| C(65) | 0.7362(4) | 0.1293(4) | 0.2480(4) | 0.051(2) | 1 |
| C(66) | 0.6659(6) | 0.0729(6) | 0.2628(8) | 0.166(8) | 1 |
| C(67) | 0.7390(8) | 0.1537(7) | 0.3026(5) | 0.120(5) | 1 |
| C(68) | 0.7255(5) | 0.1974(5) | 0.1940(5) | 0.080(3) | 1 |
| C(69) | 0.9929(4) | 0.1727(4) | -0.0236(3) | 0.0334(18) | 1 |
| C(70) | 1.0023(4) | 0.1197(4) | -0.0551(4) | 0.041(2) | 1 |
| C(71) | 1.0668(5) | 0.1276(5) | -0.1065(4) | 0.057(2) | 1 |
| C(72) | 1.1230(5) | 0.1885(5) | -0.1262(4) | 0.056(2) | 1 |
| C(73) | 1.1155(5) | 0.2412(4) | -0.0960(4) | 0.057(2) | 1 |
| C(74) | 1.0497(5) | 0.2332(4) | -0.0450(4) | 0.045(2) | 1 |
| C(75) | 0.8161(4) | 0.1391(4) | 0.0272(4) | 0.0354(19) | 1 |
| C(76) | 0.7548(5) | 0.0901(4) | 0.0727(4) | 0.047(2) | 1 |
| C(77) | 0.6784(5) | 0.0773(5) | 0.0588(5) | 0.060(2) | 1 |
| C(78) | 0.6650(6) | 0.1140(5) | 0.0006(5) | 0.059(2) | 1 |
| C(79) | 0.7254(6) | 0.1613(5) | -0.0446(4) | 0.051(2) | 1 |
| C(80) | 0.8006(5) | 0.1744(4) | -0.0309(4) | 0.042(2) | 1 |
| C(81) | 0.9050(4) | 0.2438(4) | 0.0636(3) | 0.0362(19) | 1 |
| C(82) | 0.8552(5) | 0.2987(4) | 0.0371(4) | 0.050(2) | 1 |
| C(83) | 0.8541(5) | 0.3659(4) | 0.0490(4) | 0.056(2) | 1 |
| C(84) | 0.9029(5) | 0.3802(4) | 0.0858(4) | 0.055(2) | 1 |
| C(85) | 0.9525(5) | 0.3269(5) | 0.1124(4) | 0.048(2) | 1 |
| C(86) | 0.9541(4) | 0.2591(4) | 0.1006(4) | 0.040(2) | 1 |
| C(87) | 1.1315(4) | 0.0685(4) | 0.1592(4) | 0.0337(19) | 1 |
| C(88) | 1.1339(4) | -0.0078(4) | 0.1666(4) | 0.0359(19) | 1 |
| C(89) | 1.1529(4) | -0.0311(5) | 0.1142(5) | 0.051(2) | 1 |
| C(90) | 1.1695(4) | 0.0184(5) | 0.0547(4) | 0.049(2) | 1 |
| C(91) | 1.1680(4) | 0.0942(5) | 0.0464(4) | 0.043(2) | 1 |
| C(92) | 1.1476(4) | 0.1179(4) | 0.0985(4) | 0.0400(19) | 1 |
| C(93) | 1.1211(5) | 0.0310(4) | 0.2944(4) | 0.041(2) | 1 |
| C(94) | 1.0538(6) | -0.0060(5) | 0.3413(5) | 0.071(3) | 1 |
| C(95) | 1.0663(6) | -0.0578(6) | 0.3961(5) | 0.095(4) | 1 |
| C(96) | 1.1440(7) | -0.0720(5) | 0.4048(5) | 0.082(3) | 1 |
| C(97) | 1.2106(6) | -0.0359(5) | 0.3583(5) | 0.072(3) | 1 |
| C(98) | 1.1987(5) | 0.0152(4) | 0.3031(4) | 0.058(2) | 1 |
| C(99) | 1.1714(5) | 0.1784(4) | 0.2142(3) | 0.0379(19) | 1 |
| C(100) | 1.1454(5) | 0.2361(4) | 0.2371(4) | 0.050(2) | 1 |
| C(101) | 1.2019(6) | 0.2934(4) | 0.2316(4) | 0.057(2) | 1 |
| C(102) | 1.2835(6) | 0.2924(4) | 0.2038(4) | 0.053(2) | 1 |
| C(103) | 1.3103(5) | 0.2362(5) | 0.1801(4) | 0.046(2) | 1 |
| C(104) | 1.2544(5) | 0.1793(4) | 0.1857(3) | 0.0398(19) | 1 |
| C(105) | 0.8120(5) | -0.0964(5) | 0.3837(4) | 0.054(2) | 1 |
| C(106) | 0.8227(5) | -0.0257(5) | 0.3885(4) | 0.058(2) | 1 |
| C(107) | 0.8013(7) | -0.0135(6) | 0.4458(6) | 0.092(3) | 1 |
| C(108) | 0.7685(8) | -0.0702(8) | 0.4993(6) | 0.125(5) | 1 |
| C(109) | 0.7565(8) | -0.1413(7) | 0.4954(6) | 0.123(5) | 1 |
| C(110) | 0.7791(6) | -0.1536(5) | 0.4383(5) | 0.082(3) | 1 |
| C(111) | 0.7423(4) | -0.1165(4) | 0.2846(4) | 0.042(2) | 1 |
| C(112) | 0.7428(5) | -0.0950(4) | 0.2215(4) | 0.044(2) | 1 |
| C(113) | 0.6719(6) | -0.1030(4) | 0.2006(5) | 0.059(2) | 1 |
| C(114) | 0.5989(6) | -0.1316(5) | 0.2434(6) | 0.068(3) | 1 |
| C(115) | 0.5974(5) | -0.1506(5) | 0.3062(6) | 0.069(3) | 1 |
| C(116) | 0.6680(5) | -0.1434(4) | 0.3272(4) | 0.060(2) | 1 |
| C(117) | 0.8728(5) | -0.2044(4) | 0.3268(4) | 0.047(2) | 1 |
| C(118) | 0.9394(6) | -0.2202(5) | 0.3557(5) | 0.075(3) | 1 |
| C(119) | 0.9690(6) | -0.2918(7) | 0.3697(6) | 0.098(4) | 1 |
| C(120) | 0.9323(8) | -0.3461(6) | 0.3566(7) | 0.109(4) | 1 |
| C(121) | 0.8675(8) | -0.3317(6) | 0.3272(7) | 0.117(4) | 1 |

| | | | | | |
|--------|-------------|-------------|------------|-----------|---|
| C(122) | 0.8372(6) | -0.2615(5) | 0.3136(5) | 0.078(3) | 1 |
| C(130) | 0.3847(6) | 0.9373(5) | 0.2278(5) | 0.067(3) | 1 |
| C(131) | 0.3466(5) | 0.9506(6) | 0.1773(6) | 0.067(3) | 1 |
| C(132) | 0.3651(6) | 1.0153(7) | 0.1277(6) | 0.081(3) | 1 |
| C(133) | 0.4212(6) | 1.0689(5) | 0.1274(6) | 0.080(3) | 1 |
| C(134) | 0.4570(6) | 1.0558(7) | 0.1786(7) | 0.087(3) | 1 |
| C(135) | 0.4408(6) | 0.9923(6) | 0.2273(6) | 0.074(3) | 1 |
| C(136) | 0.3646(6) | 0.8649(6) | 0.2796(5) | 0.092(3) | 1 |
| C(140) | 1.0005(7) | -0.1828(9) | 0.5697(8) | 0.166(10) | 1 |
| C(141) | 1.0581(10) | -0.1767(7) | 0.6016(6) | 0.119(5) | 1 |
| C(142) | 1.1268(11) | -0.2142(10) | 0.5933(8) | 0.150(6) | 1 |
| C(143) | 1.1372(10) | -0.2581(9) | 0.5546(9) | 0.156(7) | 1 |
| C(144) | 1.0753(12) | -0.2657(9) | 0.5260(9) | 0.159(8) | 1 |
| C(145) | 1.0099(13) | -0.2287(9) | 0.5310(7) | 0.149(9) | 1 |
| C(146) | 0.9354(11) | -0.1477(12) | 0.5782(9) | 0.257(12) | 1 |
| C(150) | 0.2149(15) | 0.5753(17) | 0.4895(17) | 0.35(3) | 1 |
| C(151) | 0.2541(19) | 0.6204(16) | 0.4341(11) | 0.208(12) | 1 |
| C(152) | 0.3229(19) | 0.6617(12) | 0.4291(13) | 0.243(14) | 1 |
| C(153) | 0.3598(17) | 0.652(2) | 0.478(2) | 0.40(4) | 1 |
| C(154) | 0.319(3) | 0.602(2) | 0.5320(16) | 0.35(3) | 1 |
| C(155) | 0.255(2) | 0.5584(15) | 0.5395(12) | 0.35(3) | 1 |
| C(156) | 0.145(2) | 0.549(3) | 0.493(2) | 0.57(5) | 1 |
| C(160) | -0.0211(11) | 0.4399(10) | 0.2331(8) | 0.144(8) | 1 |
| C(161) | 0.0381(9) | 0.4495(7) | 0.1830(9) | 0.120(6) | 1 |
| C(162) | 0.0459(8) | 0.5138(10) | 0.1319(9) | 0.164(8) | 1 |
| C(163) | -0.0052(11) | 0.5680(8) | 0.1338(8) | 0.172(8) | 1 |
| C(164) | -0.0657(9) | 0.5541(10) | 0.1899(8) | 0.134(5) | 1 |
| C(165) | -0.0790(9) | 0.4988(8) | 0.2401(9) | 0.187(10) | 1 |
| C(166) | -0.0362(13) | 0.3838(13) | 0.2816(9) | 0.34(2) | 1 |
| C(170) | 0.4850(13) | 0.0899(12) | 0.5196(12) | 0.32(3) | 1 |
| C(171) | 0.5079(15) | 0.0565(14) | 0.5733(10) | 0.29(2) | 1 |
| C(172) | 0.5854(13) | 0.0798(12) | 0.5693(9) | 0.159(7) | 1 |
| C(173) | 0.6378(13) | 0.1328(13) | 0.5203(12) | 0.226(11) | 1 |
| C(174) | 0.6110(16) | 0.1587(12) | 0.4692(11) | 0.35(3) | 1 |
| C(175) | 0.5375(13) | 0.1400(13) | 0.4655(10) | 0.217(14) | 1 |
| C(176) | 0.4160(13) | 0.0647(18) | 0.5275(19) | 0.49(4) | 1 |

Tabelle 56: Anisotrope Auslenkungsparameter von 28.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|--------------|--------------|-------------|
| Ta(1) | 0.0301(2) | 0.0281(2) | 0.0354(2) | -0.00909(16) | -0.00788(15) | 0.00018(14) |
| P(1) | 0.0321(11) | 0.0288(11) | 0.0351(13) | -0.0086(10) | -0.0079(9) | 0.0014(9) |
| P(2) | 0.0312(11) | 0.0279(11) | 0.0479(14) | -0.0131(10) | -0.0073(9) | 0.0009(9) |
| P(3) | 0.0350(11) | 0.0309(12) | 0.0382(13) | -0.0080(10) | -0.0084(10) | -0.0014(9) |
| N(1) | 0.040(4) | 0.033(4) | 0.048(4) | -0.007(3) | -0.005(3) | 0.010(3) |
| C(1) | 0.039(5) | 0.033(5) | 0.067(7) | -0.025(5) | -0.024(5) | -0.001(4) |
| C(2) | 0.039(5) | 0.036(5) | 0.059(6) | -0.024(5) | -0.013(4) | -0.001(4) |
| C(3) | 0.022(4) | 0.040(5) | 0.045(6) | -0.008(4) | -0.009(4) | -0.013(4) |
| C(4) | 0.043(5) | 0.041(5) | 0.087(7) | -0.028(5) | -0.034(5) | -0.016(4) |
| C(5) | 0.063(6) | 0.081(7) | 0.072(7) | -0.031(6) | -0.011(5) | -0.040(5) |
| C(6) | 0.112(9) | 0.061(7) | 0.234(16) | -0.040(8) | -0.131(10) | 0.017(6) |
| C(7) | 0.119(8) | 0.088(7) | 0.067(7) | -0.043(6) | -0.008(6) | -0.030(6) |
| C(8) | 0.031(4) | 0.034(4) | 0.030(5) | -0.012(4) | -0.004(5) | -0.002(4) |
| C(9) | 0.040(5) | 0.038(5) | 0.047(6) | -0.021(5) | -0.011(5) | 0.008(4) |
| C(10) | 0.053(6) | 0.043(5) | 0.049(6) | -0.020(5) | 0.004(5) | -0.004(4) |
| C(11) | 0.036(5) | 0.050(5) | 0.070(7) | -0.022(5) | -0.005(6) | 0.001(5) |
| C(12) | 0.040(6) | 0.050(5) | 0.077(8) | -0.018(5) | -0.028(5) | 0.008(5) |
| C(13) | 0.045(6) | 0.042(5) | 0.045(6) | -0.010(5) | -0.013(4) | -0.001(4) |
| C(14) | 0.031(4) | 0.031(5) | 0.039(5) | -0.011(4) | -0.007(4) | -0.001(4) |
| C(15) | 0.051(5) | 0.031(5) | 0.044(6) | -0.011(4) | -0.014(4) | 0.003(4) |
| C(16) | 0.060(5) | 0.039(5) | 0.056(6) | -0.011(5) | -0.029(5) | 0.002(4) |
| C(17) | 0.071(6) | 0.050(6) | 0.047(6) | -0.014(5) | -0.035(5) | 0.002(5) |
| C(18) | 0.063(5) | 0.048(6) | 0.050(6) | -0.031(5) | -0.022(5) | 0.007(5) |
| C(19) | 0.042(5) | 0.034(5) | 0.047(6) | -0.013(5) | -0.010(4) | 0.003(4) |
| C(20) | 0.031(5) | 0.039(5) | 0.041(5) | -0.013(4) | -0.014(4) | 0.005(4) |
| C(21) | 0.039(5) | 0.039(5) | 0.062(6) | -0.021(5) | -0.003(4) | -0.007(5) |

| | | | | | | |
|-------|------------|------------|------------|--------------|--------------|-------------|
| C(22) | 0.059(6) | 0.045(6) | 0.069(7) | -0.025(5) | -0.008(5) | -0.007(4) |
| C(23) | 0.067(6) | 0.026(5) | 0.076(7) | -0.025(5) | -0.027(5) | 0.001(5) |
| C(24) | 0.044(5) | 0.039(6) | 0.064(6) | -0.022(5) | -0.016(4) | 0.009(5) |
| C(25) | 0.044(5) | 0.032(5) | 0.040(5) | -0.011(4) | -0.013(4) | -0.003(4) |
| C(26) | 0.061(6) | 0.047(5) | 0.042(6) | -0.013(5) | -0.005(5) | -0.003(5) |
| C(27) | 0.060(6) | 0.052(6) | 0.058(7) | 0.002(6) | 0.003(6) | 0.000(5) |
| C(28) | 0.091(9) | 0.080(8) | 0.065(9) | 0.012(7) | 0.005(6) | 0.006(7) |
| C(29) | 0.121(12) | 0.099(9) | 0.077(10) | 0.018(7) | 0.004(9) | -0.056(8) |
| C(30) | 0.097(9) | 0.194(15) | 0.099(12) | 0.001(11) | -0.018(9) | -0.083(10) |
| C(31) | 0.069(8) | 0.140(10) | 0.065(8) | 0.008(8) | -0.016(6) | -0.047(7) |
| C(32) | 0.039(5) | 0.044(6) | 0.047(6) | -0.019(5) | 0.001(4) | 0.005(4) |
| C(33) | 0.042(5) | 0.054(6) | 0.075(7) | -0.036(5) | -0.023(5) | 0.010(5) |
| C(34) | 0.043(5) | 0.070(7) | 0.078(7) | -0.023(6) | -0.016(5) | 0.029(5) |
| C(35) | 0.065(7) | 0.049(6) | 0.081(7) | -0.017(6) | -0.010(6) | 0.035(5) |
| C(36) | 0.082(7) | 0.043(6) | 0.090(8) | -0.030(5) | -0.022(6) | 0.024(6) |
| C(37) | 0.055(5) | 0.047(6) | 0.064(6) | -0.016(5) | -0.018(4) | 0.006(5) |
| C(38) | 0.023(4) | 0.031(5) | 0.046(6) | -0.010(5) | -0.010(4) | -0.004(3) |
| C(39) | 0.062(5) | 0.032(6) | 0.042(6) | -0.009(4) | -0.014(4) | 0.000(4) |
| C(40) | 0.079(6) | 0.032(5) | 0.060(7) | -0.016(6) | -0.034(5) | 0.004(4) |
| C(41) | 0.052(5) | 0.064(7) | 0.059(7) | -0.036(6) | -0.021(5) | 0.024(5) |
| C(42) | 0.035(5) | 0.054(7) | 0.050(7) | -0.007(5) | -0.014(4) | 0.010(4) |
| C(43) | 0.043(5) | 0.034(5) | 0.060(7) | -0.023(6) | -0.006(4) | -0.001(4) |
| C(44) | 0.045(5) | 0.038(5) | 0.044(6) | -0.008(5) | -0.012(4) | 0.006(4) |
| C(45) | 0.072(6) | 0.061(7) | 0.033(6) | -0.020(5) | -0.007(4) | 0.007(5) |
| C(46) | 0.112(8) | 0.068(7) | 0.062(8) | -0.025(7) | -0.017(6) | 0.011(6) |
| C(47) | 0.112(8) | 0.112(10) | 0.059(9) | -0.055(9) | -0.016(6) | 0.005(7) |
| C(48) | 0.113(8) | 0.085(9) | 0.041(8) | -0.005(6) | -0.015(6) | -0.017(6) |
| C(49) | 0.083(6) | 0.059(7) | 0.044(7) | -0.014(6) | -0.014(5) | 0.000(5) |
| C(50) | 0.038(4) | 0.025(4) | 0.038(6) | -0.006(4) | -0.010(5) | -0.005(4) |
| C(51) | 0.057(6) | 0.048(5) | 0.057(6) | -0.015(5) | -0.021(5) | 0.014(4) |
| C(52) | 0.055(7) | 0.056(6) | 0.088(9) | -0.018(6) | -0.027(6) | 0.017(5) |
| C(53) | 0.037(5) | 0.060(6) | 0.093(9) | -0.025(6) | -0.007(7) | 0.004(5) |
| C(54) | 0.050(6) | 0.045(5) | 0.066(7) | -0.021(5) | -0.001(6) | 0.001(4) |
| C(55) | 0.033(6) | 0.037(5) | 0.059(7) | -0.022(5) | -0.011(4) | 0.004(4) |
| C(56) | 0.036(5) | 0.047(5) | 0.032(5) | -0.008(4) | -0.007(4) | 0.002(4) |
| C(57) | 0.046(5) | 0.042(6) | 0.070(7) | -0.011(5) | -0.004(4) | -0.002(5) |
| C(58) | 0.085(8) | 0.033(6) | 0.104(9) | -0.028(5) | -0.019(6) | 0.001(5) |
| C(59) | 0.082(8) | 0.045(6) | 0.059(7) | -0.004(5) | -0.015(5) | -0.022(6) |
| C(60) | 0.058(6) | 0.051(6) | 0.046(6) | -0.005(5) | -0.007(4) | -0.016(6) |
| C(61) | 0.054(6) | 0.045(6) | 0.035(5) | -0.006(4) | -0.008(4) | 0.001(4) |
| Ta(2) | 0.0285(2) | 0.0300(2) | 0.0375(2) | -0.00977(17) | -0.00695(15) | 0.00102(14) |
| P(4) | 0.0326(11) | 0.0292(11) | 0.0376(13) | -0.0103(10) | -0.0074(9) | 0.0021(9) |
| P(5) | 0.0355(11) | 0.0260(11) | 0.0415(14) | -0.0105(10) | -0.0100(9) | -0.0019(9) |
| P(6) | 0.0429(12) | 0.0366(12) | 0.0415(14) | -0.0076(11) | -0.0087(10) | -0.0027(10) |
| N(2) | 0.040(4) | 0.041(4) | 0.054(5) | -0.018(3) | -0.006(3) | -0.003(3) |
| C(62) | 0.033(5) | 0.036(5) | 0.050(6) | -0.023(5) | -0.007(4) | 0.012(4) |
| C(63) | 0.040(5) | 0.036(5) | 0.046(6) | -0.026(5) | -0.007(4) | 0.007(4) |
| C(64) | 0.035(5) | 0.039(5) | 0.049(6) | -0.006(4) | -0.006(4) | 0.007(4) |
| C(65) | 0.042(5) | 0.043(5) | 0.061(6) | -0.018(5) | 0.007(4) | 0.015(4) |
| C(66) | 0.045(6) | 0.072(8) | 0.34(2) | -0.071(11) | 0.059(9) | -0.013(6) |
| C(67) | 0.175(12) | 0.131(10) | 0.083(9) | -0.064(8) | -0.044(8) | 0.094(9) |
| C(68) | 0.070(6) | 0.083(7) | 0.082(8) | -0.024(6) | -0.012(5) | 0.039(5) |
| C(69) | 0.043(5) | 0.027(5) | 0.037(5) | -0.017(4) | -0.013(4) | 0.010(4) |
| C(70) | 0.034(5) | 0.042(5) | 0.045(6) | -0.015(5) | -0.002(4) | -0.008(4) |
| C(71) | 0.062(6) | 0.051(6) | 0.066(7) | -0.039(5) | -0.003(5) | 0.002(5) |
| C(72) | 0.061(6) | 0.050(6) | 0.047(6) | -0.015(5) | 0.011(4) | 0.005(5) |
| C(73) | 0.047(5) | 0.042(5) | 0.067(7) | -0.012(5) | 0.008(5) | -0.002(4) |
| C(74) | 0.044(5) | 0.028(5) | 0.056(6) | -0.009(4) | -0.002(5) | -0.004(4) |
| C(75) | 0.038(5) | 0.035(5) | 0.039(6) | -0.018(4) | -0.012(5) | 0.009(4) |
| C(76) | 0.050(6) | 0.045(5) | 0.044(6) | -0.013(5) | -0.007(5) | 0.004(5) |
| C(77) | 0.033(6) | 0.051(6) | 0.093(9) | -0.019(6) | -0.013(5) | 0.001(4) |
| C(78) | 0.055(6) | 0.053(6) | 0.082(8) | -0.026(6) | -0.038(6) | 0.016(6) |
| C(79) | 0.061(6) | 0.045(6) | 0.058(6) | -0.022(5) | -0.026(6) | 0.017(5) |
| C(80) | 0.044(5) | 0.030(5) | 0.055(7) | -0.013(5) | -0.019(4) | 0.002(4) |
| C(81) | 0.024(4) | 0.041(5) | 0.039(5) | -0.004(4) | -0.010(4) | 0.003(4) |
| C(82) | 0.052(5) | 0.047(6) | 0.062(6) | -0.024(5) | -0.025(4) | 0.013(4) |
| C(83) | 0.069(6) | 0.038(6) | 0.074(7) | -0.023(5) | -0.032(5) | 0.022(4) |
| C(84) | 0.066(6) | 0.029(5) | 0.074(7) | -0.026(5) | -0.009(5) | 0.010(5) |
| C(85) | 0.050(5) | 0.043(6) | 0.057(6) | -0.023(5) | -0.012(4) | 0.006(5) |
| C(86) | 0.042(5) | 0.034(5) | 0.046(5) | -0.013(4) | -0.009(4) | 0.011(4) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| C(87) | 0.018(4) | 0.033(5) | 0.053(6) | -0.013(5) | -0.016(4) | -0.001(3) |
| C(88) | 0.039(4) | 0.028(6) | 0.039(6) | -0.008(4) | -0.010(4) | -0.010(3) |
| C(89) | 0.051(5) | 0.037(5) | 0.074(8) | -0.029(6) | -0.015(5) | 0.005(4) |
| C(90) | 0.043(5) | 0.062(7) | 0.053(7) | -0.036(6) | -0.008(4) | -0.005(4) |
| C(91) | 0.031(4) | 0.051(7) | 0.047(6) | -0.017(5) | -0.003(4) | -0.004(4) |
| C(92) | 0.039(5) | 0.031(5) | 0.048(6) | -0.010(5) | -0.011(4) | 0.002(4) |
| C(93) | 0.035(5) | 0.033(5) | 0.053(6) | -0.009(4) | -0.010(5) | -0.010(4) |
| C(94) | 0.053(6) | 0.082(7) | 0.062(7) | 0.008(6) | -0.020(6) | -0.009(5) |
| C(95) | 0.070(8) | 0.105(9) | 0.075(9) | 0.024(7) | -0.021(6) | -0.022(6) |
| C(96) | 0.083(8) | 0.066(7) | 0.079(9) | 0.018(6) | -0.044(7) | -0.009(6) |
| C(97) | 0.063(7) | 0.064(6) | 0.075(8) | 0.005(6) | -0.027(6) | 0.008(6) |
| C(98) | 0.048(6) | 0.047(6) | 0.064(7) | 0.007(5) | -0.014(5) | -0.005(4) |
| C(99) | 0.041(6) | 0.033(5) | 0.041(5) | -0.010(4) | -0.014(4) | 0.004(4) |
| C(100) | 0.046(5) | 0.036(5) | 0.062(6) | -0.009(5) | -0.010(4) | 0.000(5) |
| C(101) | 0.070(7) | 0.030(5) | 0.069(7) | -0.012(5) | -0.017(5) | 0.002(5) |
| C(102) | 0.066(7) | 0.031(5) | 0.059(6) | -0.004(5) | -0.025(5) | -0.024(5) |
| C(103) | 0.047(5) | 0.045(5) | 0.043(5) | -0.006(5) | -0.011(4) | -0.009(5) |
| C(104) | 0.048(6) | 0.029(5) | 0.042(5) | -0.007(4) | -0.016(4) | -0.006(4) |
| C(105) | 0.054(5) | 0.057(6) | 0.045(7) | -0.009(6) | -0.007(4) | -0.013(4) |
| C(106) | 0.064(6) | 0.060(7) | 0.045(7) | -0.016(5) | 0.002(4) | -0.013(5) |
| C(107) | 0.127(9) | 0.074(8) | 0.070(9) | -0.033(8) | 0.003(7) | -0.023(7) |
| C(108) | 0.202(13) | 0.112(11) | 0.042(8) | -0.026(8) | 0.015(8) | -0.047(10) |
| C(109) | 0.212(14) | 0.086(10) | 0.047(9) | -0.007(7) | 0.007(8) | -0.060(9) |
| C(110) | 0.133(9) | 0.058(7) | 0.043(7) | -0.007(6) | -0.008(6) | -0.030(6) |
| C(111) | 0.039(6) | 0.027(4) | 0.060(7) | -0.013(4) | -0.009(5) | 0.002(4) |
| C(112) | 0.041(5) | 0.036(5) | 0.059(7) | -0.019(5) | -0.013(5) | -0.001(4) |
| C(113) | 0.060(6) | 0.053(6) | 0.078(7) | -0.032(5) | -0.027(7) | 0.008(5) |
| C(114) | 0.054(7) | 0.058(6) | 0.103(10) | -0.032(6) | -0.028(7) | 0.011(5) |
| C(115) | 0.044(7) | 0.057(6) | 0.101(10) | -0.026(6) | -0.002(6) | -0.009(4) |
| C(116) | 0.043(6) | 0.059(6) | 0.068(7) | -0.009(5) | -0.009(6) | -0.003(5) |
| C(117) | 0.044(5) | 0.038(5) | 0.049(6) | 0.001(4) | -0.011(4) | -0.008(4) |
| C(118) | 0.071(7) | 0.061(7) | 0.093(8) | -0.012(6) | -0.038(6) | 0.002(5) |
| C(119) | 0.073(7) | 0.072(8) | 0.117(10) | 0.026(7) | -0.036(7) | 0.016(7) |
| C(120) | 0.105(9) | 0.045(8) | 0.156(13) | 0.001(8) | -0.030(9) | 0.020(7) |
| C(121) | 0.127(10) | 0.043(8) | 0.179(14) | -0.014(7) | -0.062(10) | 0.010(7) |
| C(122) | 0.076(6) | 0.032(6) | 0.126(10) | -0.009(6) | -0.047(6) | 0.000(5) |
| C(130) | 0.053(6) | 0.066(8) | 0.089(9) | -0.034(7) | -0.015(6) | 0.032(6) |
| C(131) | 0.037(5) | 0.058(7) | 0.108(9) | -0.032(7) | -0.009(6) | 0.003(5) |
| C(132) | 0.072(7) | 0.085(9) | 0.108(10) | -0.052(9) | -0.038(6) | 0.031(7) |
| C(133) | 0.062(6) | 0.058(7) | 0.113(10) | -0.021(6) | -0.011(7) | 0.006(6) |
| C(134) | 0.067(7) | 0.071(9) | 0.139(11) | -0.050(9) | -0.030(8) | 0.002(6) |
| C(135) | 0.079(7) | 0.051(7) | 0.109(10) | -0.040(8) | -0.033(6) | -0.006(6) |
| C(136) | 0.084(7) | 0.086(8) | 0.105(9) | -0.027(8) | -0.023(6) | -0.003(6) |
| C(140) | 0.024(7) | 0.198(18) | 0.175(17) | 0.084(15) | -0.019(9) | 0.003(8) |
| C(141) | 0.123(12) | 0.100(10) | 0.115(11) | -0.025(8) | -0.002(10) | 0.020(9) |
| C(142) | 0.21(2) | 0.136(14) | 0.142(15) | -0.067(12) | -0.086(13) | 0.021(13) |
| C(143) | 0.132(13) | 0.140(14) | 0.21(2) | -0.032(13) | -0.094(13) | 0.045(10) |
| C(144) | 0.156(16) | 0.094(12) | 0.184(19) | 0.012(11) | -0.030(14) | 0.007(11) |
| C(145) | 0.25(3) | 0.103(12) | 0.072(10) | -0.005(9) | -0.033(12) | -0.101(15) |
| C(146) | 0.17(2) | 0.35(3) | 0.17(2) | 0.02(2) | -0.005(16) | -0.03(2) |
| C(150) | 0.28(4) | 0.51(7) | 0.47(7) | -0.47(7) | -0.05(4) | 0.13(4) |
| C(151) | 0.22(3) | 0.30(3) | 0.19(2) | -0.18(3) | -0.07(2) | 0.10(2) |
| C(152) | 0.25(3) | 0.18(2) | 0.36(4) | -0.16(2) | -0.09(3) | 0.08(2) |
| C(153) | 0.31(4) | 0.51(8) | 0.71(10) | -0.55(8) | -0.33(5) | 0.29(4) |
| C(154) | 0.58(8) | 0.33(5) | 0.39(5) | -0.32(5) | -0.37(6) | 0.35(5) |
| C(155) | 0.72(9) | 0.22(3) | 0.21(3) | -0.18(2) | -0.14(4) | 0.27(4) |
| C(160) | 0.132(14) | 0.18(2) | 0.121(14) | -0.047(13) | -0.037(11) | -0.083(14) |
| C(161) | 0.137(13) | 0.046(8) | 0.221(19) | -0.042(9) | -0.134(14) | 0.021(8) |
| C(162) | 0.156(13) | 0.107(13) | 0.30(3) | -0.097(17) | -0.144(15) | 0.038(12) |
| C(163) | 0.24(2) | 0.080(11) | 0.22(2) | -0.012(11) | -0.171(19) | -0.031(12) |
| C(165) | 0.175(15) | 0.075(10) | 0.39(3) | -0.099(16) | -0.198(19) | 0.042(10) |
| C(166) | 0.33(3) | 0.45(4) | 0.146(19) | 0.11(2) | -0.16(2) | -0.26(3) |
| C(170) | 0.124(18) | 0.20(2) | 0.67(7) | -0.29(4) | 0.10(3) | -0.055(18) |
| C(171) | 0.42(5) | 0.31(4) | 0.25(3) | -0.19(3) | -0.18(4) | 0.27(4) |
| C(172) | 0.163(16) | 0.192(19) | 0.129(16) | -0.045(14) | -0.053(13) | 0.030(15) |
| C(173) | 0.34(3) | 0.18(2) | 0.14(2) | -0.066(18) | 0.02(2) | 0.03(2) |
| C(174) | 0.74(8) | 0.18(2) | 0.101(18) | -0.041(17) | -0.04(3) | 0.21(4) |
| C(175) | 0.27(2) | 0.24(3) | 0.27(3) | -0.16(2) | -0.22(3) | 0.18(2) |
| C(176) | 0.17(2) | 0.45(5) | 0.97(11) | -0.56(7) | 0.09(4) | -0.01(3) |

Kristallstruktur von 29:

Tabelle 57: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 29.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Ta(1) | 3.40508(3) | 0.32006(3) | 0.71755(2) | 0.03653(11) | 1 |
| N(1) | 3.3233(6) | 0.3497(5) | 0.7771(4) | 0.0455(18) | 1 |
| P(1) | 3.44489(18) | 0.55648(15) | 0.68911(11) | 0.0387(5) | 1 |
| P(2) | 3.29118(18) | 0.07519(16) | 0.66892(12) | 0.0422(5) | 1 |
| P(3) | 3.65476(18) | 0.29877(16) | 0.68941(11) | 0.0389(5) | 1 |
| C(1) | 3.4543(12) | 0.4436(8) | 0.6722(8) | 0.038(2) | 1 |
| C(2) | 3.3780(8) | 0.1589(7) | 0.7450(5) | 0.045(2) | 1 |
| C(3) | 3.5142(7) | 0.2579(7) | 0.6401(4) | 0.0362(19) | 1 |
| C(4) | 3.2506(8) | 0.3553(8) | 0.8277(5) | 0.059(3) | 1 |
| C(5) | 3.1297(10) | 0.3436(11) | 0.7810(7) | 0.088(4) | 1 |
| C(6) | 3.2950(11) | 0.4497(8) | 0.8819(6) | 0.078(4) | 1 |
| C(7) | 3.2509(11) | 0.2754(10) | 0.8751(6) | 0.084(4) | 1 |
| C(8) | 3.4699(8) | 0.6070(6) | 0.7866(5) | 0.047(2) | 1 |
| C(9) | 3.4206(10) | 0.6785(8) | 0.8064(6) | 0.066(3) | 1 |
| C(10) | 3.4479(11) | 0.7193(10) | 0.8819(6) | 0.084(4) | 1 |
| C(11) | 3.5212(12) | 0.6932(10) | 0.9341(6) | 0.085(4) | 1 |
| C(12) | 3.5717(11) | 0.6201(9) | 0.9171(5) | 0.079(4) | 1 |
| C(13) | 3.5437(9) | 0.5783(7) | 0.8415(5) | 0.059(3) | 1 |
| C(14) | 3.3098(7) | 0.5753(6) | 0.6459(4) | 0.043(2) | 1 |
| C(15) | 3.2135(8) | 0.5123(7) | 0.6498(6) | 0.054(2) | 1 |
| C(16) | 3.1101(9) | 0.5220(9) | 0.6182(7) | 0.070(3) | 1 |
| C(17) | 3.0973(9) | 0.5945(8) | 0.5785(6) | 0.068(3) | 1 |
| C(18) | 3.1925(9) | 0.6597(8) | 0.5723(6) | 0.063(3) | 1 |
| C(19) | 3.2981(8) | 0.6520(7) | 0.6063(5) | 0.052(2) | 1 |
| C(20) | 3.5447(7) | 0.6393(6) | 0.6554(5) | 0.042(2) | 1 |
| C(21) | 3.5433(8) | 0.6223(7) | 0.5794(5) | 0.050(2) | 1 |
| C(22) | 3.6190(9) | 0.6834(8) | 0.5526(6) | 0.060(3) | 1 |
| C(23) | 3.6948(10) | 0.7601(8) | 0.5987(7) | 0.070(3) | 1 |
| C(24) | 3.7004(9) | 0.7772(7) | 0.6745(7) | 0.068(3) | 1 |
| C(25) | 3.6231(7) | 0.7162(6) | 0.7017(6) | 0.049(2) | 1 |
| C(26) | 3.1811(7) | -0.0146(6) | 0.6896(5) | 0.044(2) | 1 |
| C(27) | 3.1016(9) | 0.0166(8) | 0.7172(6) | 0.062(3) | 1 |
| C(28) | 3.0182(10) | -0.0475(9) | 0.7355(7) | 0.073(3) | 1 |
| C(29) | 3.0146(10) | -0.1435(8) | 0.7279(7) | 0.069(3) | 1 |
| C(30) | 3.0926(9) | -0.1744(7) | 0.6999(6) | 0.063(3) | 1 |
| C(31) | 3.1751(8) | -0.1116(7) | 0.6804(5) | 0.052(2) | 1 |
| C(32) | 3.3676(7) | 0.0046(7) | 0.6290(5) | 0.050(2) | 1 |
| C(33) | 3.3498(9) | -0.0189(7) | 0.5525(6) | 0.061(3) | 1 |
| C(34) | 3.4048(10) | -0.0821(8) | 0.5238(8) | 0.075(4) | 1 |
| C(35) | 3.4751(11) | -0.1173(8) | 0.5710(9) | 0.085(4) | 1 |
| C(36) | 3.4953(10) | -0.0938(8) | 0.6481(9) | 0.080(4) | 1 |
| C(37) | 3.4409(9) | -0.0329(8) | 0.6757(7) | 0.068(3) | 1 |
| C(38) | 3.2217(6) | 0.1359(6) | 0.6020(4) | 0.0377(18) | 1 |
| C(39) | 3.2616(6) | 0.2359(6) | 0.6185(4) | 0.0362(18) | 1 |
| C(40) | 3.2011(7) | 0.2818(6) | 0.5670(4) | 0.0395(19) | 1 |
| C(41) | 3.1125(7) | 0.2335(6) | 0.5057(5) | 0.044(2) | 1 |
| C(42) | 3.0796(7) | 0.1363(7) | 0.4914(5) | 0.047(2) | 1 |
| C(43) | 3.1333(7) | 0.0863(6) | 0.5396(4) | 0.044(2) | 1 |
| C(44) | 3.6614(7) | 0.3100(6) | 0.7871(4) | 0.044(2) | 1 |
| C(45) | 3.5659(7) | 0.3269(6) | 0.8054(4) | 0.044(2) | 1 |
| C(46) | 3.5770(8) | 0.3447(7) | 0.8840(4) | 0.054(3) | 1 |
| C(47) | 3.6736(9) | 0.3436(8) | 0.9371(5) | 0.065(3) | 1 |
| C(48) | 3.7652(9) | 0.3275(9) | 0.9169(5) | 0.067(3) | 1 |
| C(49) | 3.7598(8) | 0.3099(7) | 0.8413(5) | 0.052(2) | 1 |
| C(50) | 3.7446(7) | 0.2243(7) | 0.6715(5) | 0.046(2) | 1 |
| C(51) | 3.8373(8) | 0.2544(8) | 0.6447(6) | 0.060(3) | 1 |
| C(52) | 3.8963(10) | 0.1908(9) | 0.6254(6) | 0.073(3) | 1 |

| | | | | | |
|-------|------------|------------|------------|------------|------|
| C(53) | 3.8621(10) | 0.0969(9) | 0.6336(7) | 0.074(3) | 1 |
| C(54) | 3.7742(10) | 0.0655(9) | 0.6632(8) | 0.084(4) | 1 |
| C(55) | 3.7156(9) | 0.1298(8) | 0.6805(7) | 0.073(3) | 1 |
| C(56) | 3.7181(7) | 0.4125(6) | 0.6688(4) | 0.0390(19) | 1 |
| C(57) | 3.7144(8) | 0.4236(7) | 0.5953(5) | 0.052(2) | 1 |
| C(58) | 3.7675(8) | 0.5079(7) | 0.5786(5) | 0.053(2) | 1 |
| C(59) | 3.8264(8) | 0.5839(7) | 0.6352(6) | 0.056(2) | 1 |
| C(60) | 3.8300(9) | 0.5728(7) | 0.7086(6) | 0.061(3) | 1 |
| C(61) | 3.7785(7) | 0.4902(6) | 0.7268(4) | 0.043(2) | 1 |
| C(70) | 0.869(2) | 1.0478(18) | 0.8781(13) | 0.153(8) | 1 |
| C(71) | 0.748(2) | 1.0385(19) | 0.8624(15) | 0.186(10) | 1 |
| C(72) | 0.672(2) | 0.9466(19) | 0.8648(14) | 0.180(9) | 1 |
| C(73) | 0.746(3) | 0.885(2) | 0.8883(18) | 0.226(13) | 1 |
| C(74) | 0.867(3) | 0.926(3) | 0.893(2) | 0.246(15) | 1 |
| C(75) | 0.958(6) | 1.014(4) | 0.927(6) | 0.74(9) | 1 |
| C(76) | 0.966(4) | 1.135(3) | 0.880(2) | 0.288(18) | 1 |
| C(80) | 0.957(3) | 0.629(2) | 0.9233(17) | 0.193(11) | 1 |
| C(81) | 1.0006(17) | 0.5619(15) | 0.8959(11) | 0.126(6) | 1 |
| C(82) | 1.084(2) | 0.598(2) | 0.8649(17) | 0.212(12) | 1 |
| C(83) | 1.127(3) | 0.692(2) | 0.8662(17) | 0.208(12) | 1 |
| C(84) | 1.076(2) | 0.748(2) | 0.9005(15) | 0.182(10) | 1 |
| C(85) | 0.988(2) | 0.725(2) | 0.9274(16) | 0.190(10) | 1 |
| C(86) | 0.882(4) | 0.596(3) | 0.949(2) | 0.280(19) | 1 |
| C(90) | 0.673(7) | 0.991(5) | 1.095(2) | 0.20(3) | 0.50 |
| C(91) | 0.610(5) | 1.015(4) | 1.041(3) | 0.26(2) | 1 |
| C(92) | 0.562(6) | 1.070(2) | 0.985(3) | 0.24(3) | 1 |
| C(93) | 0.478(8) | 1.072(4) | 0.932(3) | 0.36(5) | 1 |

Tabelle 58: Anisotrope Auslenkungsparameter von 29.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Ta(1) | 0.03880(18) | 0.03767(19) | 0.02933(15) | 0.00464(12) | 0.00965(11) | 0.00278(12) |
| N(1) | 0.047(4) | 0.052(4) | 0.035(3) | 0.002(3) | 0.021(3) | 0.002(3) |
| P(1) | 0.0427(12) | 0.0367(12) | 0.0354(9) | 0.0050(9) | 0.0142(8) | 0.0046(9) |
| P(2) | 0.0390(12) | 0.0381(12) | 0.0444(11) | 0.0116(10) | 0.0058(9) | 0.0036(9) |
| P(3) | 0.0392(12) | 0.0396(12) | 0.0343(9) | 0.0069(9) | 0.0081(8) | 0.0052(9) |
| C(1) | 0.038(5) | 0.035(6) | 0.042(4) | 0.007(4) | 0.014(3) | 0.007(4) |
| C(2) | 0.041(5) | 0.044(5) | 0.049(5) | 0.023(4) | 0.007(4) | 0.010(4) |
| C(3) | 0.038(4) | 0.036(5) | 0.035(4) | 0.007(4) | 0.009(3) | 0.012(4) |
| C(4) | 0.060(6) | 0.076(7) | 0.048(5) | 0.002(5) | 0.044(5) | 0.008(5) |
| C(5) | 0.059(7) | 0.136(12) | 0.069(7) | 0.015(7) | 0.029(6) | 0.016(7) |
| C(6) | 0.099(9) | 0.079(8) | 0.059(6) | -0.006(6) | 0.053(6) | 0.007(7) |
| C(7) | 0.088(9) | 0.110(10) | 0.059(6) | 0.024(7) | 0.046(6) | 0.004(7) |
| C(8) | 0.055(6) | 0.039(5) | 0.042(4) | 0.001(4) | 0.018(4) | 0.003(4) |
| C(9) | 0.074(7) | 0.069(7) | 0.053(5) | -0.006(5) | 0.020(5) | 0.020(6) |
| C(10) | 0.084(9) | 0.101(10) | 0.062(7) | -0.025(7) | 0.026(6) | 0.025(7) |
| C(11) | 0.097(10) | 0.099(10) | 0.045(6) | -0.017(6) | 0.023(6) | 0.007(8) |
| C(12) | 0.090(9) | 0.089(9) | 0.039(5) | 0.010(6) | 0.002(5) | 0.006(7) |
| C(13) | 0.068(7) | 0.057(6) | 0.041(4) | 0.000(5) | 0.013(4) | 0.001(5) |
| C(14) | 0.049(5) | 0.039(5) | 0.041(4) | -0.002(4) | 0.017(4) | 0.009(4) |
| C(15) | 0.046(5) | 0.049(5) | 0.071(6) | 0.007(5) | 0.019(4) | 0.015(4) |
| C(16) | 0.050(6) | 0.067(7) | 0.094(8) | 0.007(7) | 0.028(6) | 0.011(5) |
| C(17) | 0.055(7) | 0.064(7) | 0.080(7) | -0.005(6) | 0.006(5) | 0.027(5) |
| C(18) | 0.072(7) | 0.061(7) | 0.058(5) | 0.010(5) | 0.011(5) | 0.030(6) |
| C(19) | 0.046(5) | 0.051(6) | 0.058(5) | 0.007(5) | 0.015(4) | 0.011(4) |
| C(20) | 0.038(5) | 0.042(5) | 0.053(4) | 0.013(4) | 0.019(4) | 0.014(4) |
| C(21) | 0.051(5) | 0.061(6) | 0.049(5) | 0.016(4) | 0.025(4) | 0.021(4) |
| C(22) | 0.061(6) | 0.072(7) | 0.072(6) | 0.045(6) | 0.039(5) | 0.033(6) |
| C(23) | 0.072(7) | 0.061(7) | 0.106(9) | 0.040(7) | 0.059(7) | 0.026(6) |
| C(24) | 0.055(6) | 0.044(6) | 0.111(9) | 0.016(6) | 0.036(6) | 0.009(5) |
| C(25) | 0.045(5) | 0.038(5) | 0.069(6) | 0.010(5) | 0.023(4) | 0.009(4) |
| C(26) | 0.038(5) | 0.044(5) | 0.046(4) | 0.016(4) | 0.007(4) | 0.005(4) |
| C(27) | 0.063(7) | 0.052(6) | 0.072(6) | 0.010(5) | 0.023(5) | 0.010(5) |
| C(28) | 0.066(7) | 0.070(7) | 0.097(8) | 0.028(7) | 0.046(6) | 0.015(6) |
| C(29) | 0.063(7) | 0.057(7) | 0.086(7) | 0.031(6) | 0.023(6) | 0.003(5) |
| C(30) | 0.070(7) | 0.044(6) | 0.075(6) | 0.027(5) | 0.017(5) | 0.012(5) |

| | | | | | | |
|-------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C(31) | 0.052(6) | 0.041(5) | 0.059(5) | 0.014(4) | 0.013(4) | 0.002(4) |
| C(32) | 0.038(5) | 0.042(5) | 0.062(5) | 0.002(5) | 0.009(4) | 0.002(4) |
| C(33) | 0.063(6) | 0.055(6) | 0.064(6) | 0.005(5) | 0.015(5) | 0.019(5) |
| C(34) | 0.073(8) | 0.053(6) | 0.097(8) | -0.018(6) | 0.025(7) | 0.022(6) |
| C(35) | 0.070(8) | 0.050(7) | 0.140(12) | 0.005(8) | 0.035(8) | 0.021(6) |
| C(36) | 0.056(7) | 0.060(7) | 0.129(11) | 0.022(8) | 0.018(7) | 0.029(6) |
| C(37) | 0.060(7) | 0.065(7) | 0.077(7) | 0.014(6) | 0.013(5) | 0.019(5) |
| C(38) | 0.034(4) | 0.036(4) | 0.036(4) | 0.006(3) | 0.002(3) | 0.003(3) |
| C(39) | 0.029(4) | 0.038(4) | 0.035(4) | 0.005(3) | 0.004(3) | 0.002(3) |
| C(40) | 0.039(5) | 0.042(5) | 0.040(4) | 0.008(4) | 0.012(3) | 0.013(4) |
| C(41) | 0.037(5) | 0.048(5) | 0.044(4) | 0.016(4) | 0.009(3) | 0.007(4) |
| C(42) | 0.035(5) | 0.058(6) | 0.040(4) | 0.013(4) | 0.003(3) | 0.000(4) |
| C(43) | 0.041(5) | 0.043(5) | 0.044(4) | 0.009(4) | 0.009(4) | 0.003(4) |
| C(44) | 0.037(5) | 0.045(5) | 0.041(4) | 0.006(4) | 0.003(3) | 0.003(4) |
| C(45) | 0.042(5) | 0.047(5) | 0.028(4) | 0.006(4) | 0.001(3) | -0.008(4) |
| C(46) | 0.053(6) | 0.074(7) | 0.024(4) | 0.007(4) | 0.006(4) | 0.002(5) |
| C(47) | 0.063(7) | 0.088(8) | 0.029(4) | 0.004(5) | 0.004(4) | 0.003(6) |
| C(48) | 0.054(6) | 0.093(9) | 0.038(4) | 0.013(5) | -0.004(4) | 0.002(6) |
| C(49) | 0.048(5) | 0.061(6) | 0.041(4) | 0.010(4) | 0.002(4) | 0.011(4) |
| C(50) | 0.039(5) | 0.053(5) | 0.044(4) | 0.008(4) | 0.013(4) | 0.007(4) |
| C(51) | 0.048(6) | 0.063(6) | 0.073(6) | 0.012(5) | 0.025(5) | 0.014(5) |
| C(52) | 0.059(7) | 0.090(9) | 0.074(7) | 0.006(7) | 0.022(5) | 0.029(6) |
| C(53) | 0.060(7) | 0.079(8) | 0.080(7) | 0.001(7) | 0.006(6) | 0.029(6) |
| C(54) | 0.062(7) | 0.064(7) | 0.142(11) | 0.033(8) | 0.031(8) | 0.036(6) |
| C(55) | 0.059(7) | 0.055(6) | 0.122(10) | 0.028(7) | 0.037(7) | 0.027(5) |
| C(56) | 0.036(4) | 0.036(4) | 0.044(4) | 0.010(4) | 0.012(3) | 0.004(3) |
| C(57) | 0.056(6) | 0.050(5) | 0.046(4) | 0.005(4) | 0.024(4) | -0.001(4) |
| C(58) | 0.053(6) | 0.063(6) | 0.048(5) | 0.018(5) | 0.018(4) | 0.015(5) |
| C(59) | 0.047(5) | 0.047(5) | 0.076(6) | 0.018(5) | 0.024(5) | 0.007(4) |
| C(60) | 0.060(6) | 0.052(6) | 0.062(6) | 0.006(5) | 0.011(5) | 0.004(5) |
| C(61) | 0.046(5) | 0.044(5) | 0.035(4) | 0.006(4) | 0.011(3) | 0.007(4) |
| C(90) | 0.30(8) | 0.21(6) | 0.07(2) | 0.03(3) | -0.02(3) | 0.09(5) |
| C(91) | 0.43(7) | 0.18(4) | 0.19(4) | -0.03(3) | 0.18(5) | 0.09(5) |
| C(92) | 0.53(9) | 0.13(2) | 0.15(2) | 0.05(2) | 0.20(4) | 0.16(4) |
| C(93) | 0.70(14) | 0.27(6) | 0.15(3) | 0.02(4) | 0.03(6) | 0.31(8) |

Kristallstruktur von 30:

Tabelle 59: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 30.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|--------|--------------|-------------|-------------|------------|
| Ti(1) | 0.10176(9) | 0.15412(5) | 0.39247(6) | 0.0366(3) |
| P(1) | 0.40422(13) | 0.18339(7) | 0.32029(8) | 0.0287(3) |
| Cl(1) | -0.06471(14) | 0.24104(9) | 0.31119(11) | 0.0604(5) |
| Cl(2) | -0.02574(16) | 0.04815(9) | 0.33917(11) | 0.0619(5) |
| C(1) | 0.2400(5) | 0.1576(3) | 0.3247(4) | 0.0371(13) |
| C(2) | 0.0725(9) | 0.1652(8) | 0.5428(5) | 0.106(5) |
| C(3) | 0.1654(9) | 0.1073(6) | 0.5490(5) | 0.079(2) |
| C(4) | 0.2877(7) | 0.1357(4) | 0.5390(4) | 0.0493(17) |
| C(5) | 0.2716(6) | 0.2099(4) | 0.5264(4) | 0.0500(16) |
| C(6) | 0.1372(8) | 0.2289(5) | 0.5286(5) | 0.082(2) |
| C(10) | 0.5449(5) | 0.1586(3) | 0.4299(3) | 0.0306(12) |
| C(11) | 0.5807(7) | 0.0852(4) | 0.4476(4) | 0.0512(16) |
| C(12) | 0.6799(7) | 0.0641(4) | 0.5345(5) | 0.0657(19) |
| C(13) | 0.7441(6) | 0.1161(4) | 0.6013(4) | 0.0539(18) |
| C(14) | 0.7089(6) | 0.1885(4) | 0.5844(4) | 0.0513(16) |
| C(15) | 0.6105(6) | 0.2092(4) | 0.4995(4) | 0.0428(14) |
| C(20) | 0.4166(5) | 0.2823(3) | 0.3056(3) | 0.0315(12) |
| C(21) | 0.5403(7) | 0.3136(3) | 0.2977(4) | 0.0462(15) |
| C(22) | 0.5461(8) | 0.3888(4) | 0.2860(4) | 0.0551(17) |
| C(23) | 0.4310(8) | 0.4319(4) | 0.2815(4) | 0.0541(18) |
| C(24) | 0.3087(7) | 0.4009(3) | 0.2886(4) | 0.0479(15) |
| C(25) | 0.3015(6) | 0.3262(3) | 0.3006(4) | 0.0385(13) |
| C(30) | 0.4505(5) | 0.1420(2) | 0.2211(3) | 0.0289(11) |
| C(31) | 0.3460(6) | 0.1138(3) | 0.1408(4) | 0.0381(13) |
| C(32) | 0.3811(6) | 0.0889(3) | 0.0620(4) | 0.0480(15) |
| C(33) | 0.5196(7) | 0.0909(3) | 0.0623(4) | 0.0466(15) |
| C(34) | 0.6233(7) | 0.1161(3) | 0.1423(4) | 0.0486(15) |
| C(35) | 0.5898(6) | 0.1414(3) | 0.2209(4) | 0.0408(14) |
| C(40) | -0.097(5) | 0.109(3) | 0.015(5) | 0.047(12) |
| C(41) | -0.058(3) | 0.063(2) | 0.020(4) | 0.117(16) |
| C(42) | -0.002(4) | -0.006(3) | 0.083(3) | 0.068(9) |
| C(43) | 0.041(3) | -0.0562(17) | 0.0954(17) | 0.086(10) |
| C(40A) | 0.136(4) | -0.136(2) | -0.008(3) | 0.065(12) |
| C(41A) | 0.074(4) | -0.075(4) | 0.008(2) | 0.18(3) |
| C(42A) | -0.0372(18) | -0.032(2) | -0.0862(15) | 0.068(6) |
| C(43A) | -0.037(5) | 0.046(5) | -0.068(4) | 0.26(6) |

Tabelle 60: Anisotrope Auslenkungsparameter von 30.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-----------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| Ti(1) | 0.0280(5) | 0.0477(6) | 0.0310(5) | 0.0022(5) | 0.0050(4) | -0.0053(5) |
| P(1) | 0.0276(7) | 0.0285(7) | 0.0277(6) | -0.0017(6) | 0.0056(5) | -0.0030(6) |
| Cl(1) | 0.0366(7) | 0.0683(11) | 0.0674(10) | 0.0121(9) | 0.0041(7) | 0.0087(8) |
| Cl(2) | 0.0562(9) | 0.0613(11) | 0.0606(9) | 0.0029(8) | 0.0079(7) | -0.0277(8) |
| C(1) | 0.030(3) | 0.049(4) | 0.028(3) | 0.000(3) | 0.004(2) | -0.006(3) |
| C(2) | 0.037(4) | 0.248(15) | 0.035(4) | -0.022(6) | 0.017(3) | -0.021(8) |
| C(3) | 0.072(6) | 0.117(8) | 0.039(4) | 0.015(5) | 0.007(4) | -0.031(6) |
| C(4) | 0.040(4) | 0.073(5) | 0.027(3) | 0.010(3) | 0.001(3) | 0.001(4) |
| C(5) | 0.041(4) | 0.067(5) | 0.038(3) | -0.006(3) | 0.006(3) | -0.003(4) |
| C(6) | 0.055(5) | 0.122(7) | 0.059(4) | -0.043(5) | 0.006(4) | 0.018(5) |
| C(10) | 0.028(2) | 0.036(3) | 0.027(2) | -0.002(2) | 0.007(2) | -0.004(2) |
| C(11) | 0.061(4) | 0.041(4) | 0.045(4) | -0.002(3) | 0.007(3) | 0.003(3) |
| C(12) | 0.075(5) | 0.053(5) | 0.057(4) | 0.009(4) | 0.004(4) | 0.020(4) |
| C(13) | 0.037(3) | 0.086(6) | 0.035(3) | 0.005(4) | 0.006(3) | 0.008(4) |
| C(14) | 0.050(4) | 0.061(5) | 0.037(3) | -0.019(3) | 0.006(3) | -0.002(4) |
| C(15) | 0.043(3) | 0.045(4) | 0.034(3) | -0.001(3) | 0.003(3) | 0.003(3) |
| C(20) | 0.034(3) | 0.031(3) | 0.029(3) | -0.002(2) | 0.009(2) | 0.002(2) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| C(21) | 0.048(4) | 0.037(4) | 0.056(4) | 0.003(3) | 0.019(3) | -0.005(3) |
| C(22) | 0.072(5) | 0.043(4) | 0.059(4) | -0.003(3) | 0.034(4) | -0.019(4) |
| C(23) | 0.099(6) | 0.027(4) | 0.035(3) | 0.002(3) | 0.018(3) | -0.006(4) |
| C(24) | 0.070(4) | 0.033(3) | 0.039(3) | 0.007(3) | 0.016(3) | 0.013(3) |
| C(25) | 0.042(3) | 0.035(4) | 0.037(3) | 0.007(3) | 0.011(3) | -0.003(3) |
| C(30) | 0.035(3) | 0.019(3) | 0.031(3) | -0.002(2) | 0.008(2) | -0.002(2) |
| C(31) | 0.041(3) | 0.036(3) | 0.034(3) | -0.002(3) | 0.008(3) | 0.004(3) |
| C(32) | 0.058(4) | 0.049(4) | 0.029(3) | -0.011(3) | 0.002(3) | -0.003(3) |
| C(33) | 0.075(5) | 0.033(3) | 0.042(3) | -0.002(3) | 0.033(3) | 0.005(3) |
| C(34) | 0.052(4) | 0.047(4) | 0.054(4) | -0.012(3) | 0.027(3) | -0.005(3) |
| C(35) | 0.039(3) | 0.043(4) | 0.039(3) | -0.011(3) | 0.010(3) | -0.006(3) |
| C(41) | 0.035(11) | 0.08(2) | 0.21(4) | 0.08(2) | 0.002(18) | -0.010(12) |
| C(40A) | 0.07(2) | 0.06(3) | 0.07(3) | 0.01(2) | 0.038(19) | 0.014(19) |
| C(41A) | 0.14(3) | 0.38(8) | 0.043(17) | -0.10(3) | 0.060(19) | -0.18(4) |
| C(42A) | 0.027(8) | 0.059(14) | 0.099(16) | -0.002(15) | -0.008(8) | 0.000(9) |
| C(43A) | 0.10(3) | 0.59(15) | 0.05(2) | 0.07(5) | -0.02(2) | -0.21(6) |

Kristallstruktur von 31:

Tabelle 61: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 31.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Cl(1) | 0.36142(6) | 0.41701(6) | 0.80023(5) | 0.0445(2) |
| O(1) | 0.3257(2) | 0.67594(16) | 0.4502(2) | 0.0380(4) |
| N(1) | 0.14587(17) | 0.26994(16) | 0.36660(16) | 0.0242(3) |
| N(2) | 0.15704(17) | 0.10590(16) | 0.20157(16) | 0.0250(3) |
| N(3) | 0.28559(17) | 0.01161(17) | 0.43566(16) | 0.0232(3) |
| C(1) | 0.1381(2) | 0.4299(2) | 0.2338(2) | 0.0323(4) |
| C(2) | 0.1049(2) | 0.2740(2) | 0.5371(2) | 0.0299(4) |
| C(3) | 0.2637(2) | -0.0020(2) | 0.1187(2) | 0.0322(4) |
| C(4) | -0.0013(2) | 0.1779(2) | 0.1358(2) | 0.0347(4) |
| C(5) | 0.19761(18) | 0.13006(18) | 0.33367(18) | 0.0210(4) |
| C(6) | 0.4141(2) | 0.0448(2) | 0.5201(2) | 0.0257(4) |
| O(2) | 0.5746(2) | 0.25949(19) | 1.1078(2) | 0.0517(4) |

Tabelle 62: Anisotrope Auslenkungsparameter von 31.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Cl(1) | 0.0492(3) | 0.0540(4) | 0.0309(3) | -0.0139(2) | -0.0093(2) | -0.0020(2) |
| O(1) | 0.0416(8) | 0.0275(7) | 0.0451(8) | -0.0124(6) | -0.0115(7) | 0.0052(5) |
| N(1) | 0.0254(7) | 0.0223(7) | 0.0266(7) | -0.0101(5) | -0.0073(5) | 0.0030(5) |
| N(2) | 0.0246(7) | 0.0274(7) | 0.0277(7) | -0.0124(6) | -0.0110(5) | 0.0026(5) |
| N(3) | 0.0237(7) | 0.0211(7) | 0.0292(7) | -0.0108(5) | -0.0115(5) | 0.0024(5) |
| C(1) | 0.0358(9) | 0.0230(8) | 0.0364(9) | -0.0080(7) | -0.0087(7) | 0.0035(7) |
| C(2) | 0.0294(8) | 0.0327(9) | 0.0317(9) | -0.0174(7) | -0.0058(7) | 0.0050(7) |
| C(3) | 0.0370(9) | 0.0342(9) | 0.0313(9) | -0.0184(7) | -0.0072(7) | 0.0008(7) |
| C(4) | 0.0310(9) | 0.0398(10) | 0.0366(10) | -0.0101(8) | -0.0189(7) | -0.0005(7) |
| C(5) | 0.0161(7) | 0.0222(7) | 0.0260(8) | -0.0092(6) | -0.0042(6) | -0.0016(5) |
| C(6) | 0.0235(8) | 0.0303(9) | 0.0291(9) | -0.0145(7) | -0.0118(6) | 0.0043(6) |
| O(2) | 0.0595(10) | 0.0400(8) | 0.0560(10) | -0.0073(7) | -0.0282(8) | 0.0000(7) |

Kristallstruktur von 32:

Tabelle 63: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 32.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------|-----------|
| S(1) | 0.12483(11) | 0.1923(3) | 0.62355(11) | 0.0727(7) | 1 |
| S(2) | 0.12801(9) | 0.1827(2) | 0.95677(9) | 0.0584(5) | 1 |
| S(3) | 0.13795(11) | 0.1569(3) | 0.29158(10) | 0.0757(7) | 1 |
| O(1) | 0.1348(5) | 0.1171(13) | 0.6753(4) | 0.151(4) | 1 |
| O(2) | 0.0818(4) | 0.3078(10) | 0.6119(6) | 0.158(4) | 1 |
| O(3) | 0.1715(3) | 0.2497(9) | 0.6153(3) | 0.100(2) | 1 |
| O(4) | 0.1607(4) | 0.2074(12) | 0.9264(4) | 0.134(3) | 1 |
| O(5) | 0.0959(3) | 0.3183(8) | 0.9575(3) | 0.113(3) | 1 |
| O(6) | 0.1567(3) | 0.1013(8) | 1.0082(3) | 0.098(2) | 1 |
| O(7) | 0.1505(5) | 0.0555(9) | 0.3384(3) | 0.146(4) | 1 |
| O(8) | 0.1154(5) | 0.3081(9) | 0.2935(3) | 0.147(4) | 1 |
| O(9) | 0.1803(5) | 0.1589(18) | 0.2727(8) | 0.227(7) | 1 |
| F(1) | 0.0800(5) | 0.0961(13) | 0.5198(3) | 0.198(5) | 1 |
| F(2) | 0.0526(4) | -0.0260(11) | 0.5728(4) | 0.157(3) | 1 |
| F(3) | 0.1317(5) | -0.0653(10) | 0.5782(5) | 0.186(4) | 1 |
| F(4) | 0.0420(3) | 0.1114(7) | 0.8630(3) | 0.123(3) | 1 |
| F(5) | 0.0399(3) | 0.0099(10) | 0.9345(3) | 0.133(3) | 1 |
| F(6) | 0.0944(3) | -0.0817(7) | 0.9023(3) | 0.130(3) | 1 |
| F(7) | 0.0964(5) | -0.0787(9) | 0.2240(4) | 0.174(4) | 1 |
| F(8) | 0.0410(4) | 0.0333(18) | 0.2436(6) | 0.228(6) | 1 |
| F(9) | 0.0643(7) | 0.1447(11) | 0.1902(4) | 0.253(8) | 1 |
| P(1) | 0.34166(9) | 0.1393(2) | 0.70655(8) | 0.0507(5) | 1 |
| P(2) | 0.37050(8) | 0.0718(2) | 0.38935(8) | 0.0450(5) | 1 |
| P(3) | 0.11424(9) | 0.5643(2) | 0.42454(8) | 0.0507(5) | 1 |
| N(1) | 0.2616(2) | 0.1744(7) | 0.4992(2) | 0.0488(14) | 1 |
| N(2) | 0.2848(3) | 0.1054(7) | 0.6500(2) | 0.0558(16) | 1 |
| N(3) | 0.3224(3) | 0.0997(9) | 0.7563(3) | 0.0624(18) | 1 |
| N(4) | 0.3640(3) | 0.3182(7) | 0.7098(3) | 0.0583(16) | 1 |
| N(5) | 0.3945(3) | 0.0305(7) | 0.7100(3) | 0.0586(17) | 1 |
| N(6) | 0.3581(3) | 0.0050(7) | 0.4405(2) | 0.0503(15) | 1 |
| N(7) | 0.3203(3) | 0.0086(7) | 0.3310(2) | 0.0552(16) | 1 |
| N(8) | 0.3694(3) | 0.2620(7) | 0.3826(3) | 0.0537(16) | 1 |
| N(9) | 0.4346(3) | 0.0155(8) | 0.4035(3) | 0.0590(17) | 1 |
| N(10) | 0.1268(3) | 0.3914(7) | 0.4090(3) | 0.0607(18) | 1 |
| N(11) | 0.0658(5) | 0.6337(14) | 0.3725(4) | 0.172(7) | 1 |
| N(12) | 0.1687(4) | 0.6744(12) | 0.4264(4) | 0.107(3) | 1 |
| N(13) | 0.1322(8) | 0.6108(19) | 0.4850(5) | 0.298(15) | 1 |
| C(1) | 0.2732(3) | 0.2167(9) | 0.5584(3) | 0.0504(18) | 1 |
| C(2) | 0.2819(4) | 0.0687(9) | 0.5942(3) | 0.059(2) | 1 |
| C(3) | 0.3498(5) | 0.1695(14) | 0.8115(4) | 0.093(3) | 1 |
| C(4) | 0.2811(5) | -0.0264(15) | 0.7519(5) | 0.097(4) | 1 |
| C(5) | 0.4219(4) | 0.3734(12) | 0.7476(4) | 0.084(3) | 1 |
| C(6) | 0.3240(4) | 0.4518(10) | 0.6868(4) | 0.071(2) | 1 |
| C(7) | 0.4276(4) | 0.0651(11) | 0.6774(4) | 0.073(2) | 1 |
| C(8) | 0.3954(5) | -0.1398(11) | 0.7247(5) | 0.096(3) | 1 |
| C(9) | 0.3141(3) | 0.1485(9) | 0.4930(3) | 0.0526(18) | 1 |
| C(10) | 0.3051(3) | 0.0358(9) | 0.4454(3) | 0.0488(17) | 1 |
| C(11) | 0.2902(4) | -0.1417(10) | 0.3269(4) | 0.079(3) | 1 |
| C(12) | 0.3120(4) | 0.0712(11) | 0.2748(3) | 0.074(2) | 1 |
| C(13) | 0.4172(4) | 0.3571(11) | 0.4221(4) | 0.080(3) | 1 |
| C(14) | 0.3166(4) | 0.3530(10) | 0.3565(4) | 0.074(2) | 1 |
| C(15) | 0.4586(4) | 0.0569(13) | 0.3631(4) | 0.084(3) | 1 |
| C(16) | 0.4604(6) | -0.1241(18) | 0.4347(6) | 0.140(6) | 1 |
| C(17) | 0.2259(3) | 0.2940(9) | 0.4599(3) | 0.0520(18) | 1 |
| C(18) | 0.1641(3) | 0.2773(9) | 0.4493(4) | 0.062(2) | 1 |

| | | | | | |
|-------|-----------|------------|------------|-----------|---|
| C(19) | 0.0431(4) | 0.7906(12) | 0.3629(5) | 0.091(3) | 1 |
| C(21) | 0.1921(7) | 0.6491(18) | 0.3837(6) | 0.131(5) | 1 |
| C(22) | 0.1888(4) | 0.8121(11) | 0.4568(4) | 0.081(3) | 1 |
| C(23) | 0.0620(5) | 0.572(2) | 0.4811(10) | 0.244(15) | 1 |
| C(24) | 0.1785(4) | 0.5975(11) | 0.5374(4) | 0.086(3) | 1 |
| C(25) | 0.0937(6) | 0.0486(13) | 0.5711(5) | 0.090(3) | 1 |
| C(26) | 0.0749(4) | 0.0490(10) | 0.9127(4) | 0.066(2) | 1 |
| C(27) | 0.0849(6) | 0.0613(17) | 0.2356(5) | 0.113(4) | 1 |
| C(20) | 0.0129(7) | 0.462(3) | 0.374(2) | 0.60(5) | 1 |

Tabelle 64: Anisotrope Auslenkungsparameter von 32.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| S(1) | 0.0643(14) | 0.0726(14) | 0.0892(17) | -0.0155(12) | 0.0403(13) | -0.0097(12) |
| S(2) | 0.0625(13) | 0.0537(11) | 0.0572(12) | -0.0058(9) | 0.0237(10) | -0.0038(10) |
| S(3) | 0.0841(17) | 0.0734(15) | 0.0598(13) | -0.0019(11) | 0.0212(12) | -0.0189(13) |
| O(1) | 0.208(10) | 0.174(9) | 0.090(6) | -0.014(6) | 0.083(7) | -0.076(8) |
| O(2) | 0.103(6) | 0.098(6) | 0.298(14) | -0.037(7) | 0.109(8) | 0.018(5) |
| O(3) | 0.085(5) | 0.112(5) | 0.130(6) | -0.022(5) | 0.071(5) | -0.024(4) |
| O(4) | 0.137(7) | 0.168(8) | 0.131(7) | -0.022(6) | 0.092(6) | -0.068(7) |
| O(5) | 0.107(6) | 0.078(4) | 0.106(5) | -0.041(4) | 0.001(4) | 0.031(4) |
| O(6) | 0.092(5) | 0.099(5) | 0.068(4) | 0.030(4) | -0.002(4) | 0.001(4) |
| O(7) | 0.240(11) | 0.088(5) | 0.058(4) | 0.019(4) | 0.012(5) | -0.019(6) |
| O(8) | 0.253(12) | 0.065(4) | 0.093(6) | -0.011(4) | 0.047(7) | 0.023(6) |
| O(9) | 0.128(9) | 0.247(15) | 0.36(2) | 0.047(14) | 0.155(12) | -0.031(10) |
| F(1) | 0.259(12) | 0.226(10) | 0.067(4) | -0.006(6) | 0.030(6) | -0.102(9) |
| F(2) | 0.132(7) | 0.157(7) | 0.178(8) | -0.065(6) | 0.062(6) | -0.086(6) |
| F(3) | 0.226(11) | 0.102(6) | 0.246(11) | -0.063(6) | 0.116(9) | 0.022(7) |
| F(4) | 0.126(5) | 0.101(4) | 0.076(4) | -0.020(3) | -0.021(4) | 0.014(4) |
| F(5) | 0.084(5) | 0.167(7) | 0.155(6) | -0.019(5) | 0.057(5) | -0.056(5) |
| F(6) | 0.095(4) | 0.071(4) | 0.178(7) | -0.063(4) | 0.015(4) | 0.006(3) |
| F(7) | 0.230(11) | 0.093(5) | 0.150(7) | -0.050(5) | 0.033(7) | 0.021(6) |
| F(8) | 0.078(6) | 0.316(16) | 0.259(14) | -0.053(12) | 0.044(7) | -0.063(8) |
| F(9) | 0.364(17) | 0.133(7) | 0.088(6) | -0.001(5) | -0.071(8) | 0.030(9) |
| P(1) | 0.0542(12) | 0.0561(11) | 0.0521(11) | 0.0024(9) | 0.0325(10) | 0.0014(10) |
| P(2) | 0.0464(11) | 0.0476(10) | 0.0453(10) | -0.0007(8) | 0.0238(9) | 0.0018(9) |
| P(3) | 0.0593(12) | 0.0414(10) | 0.0555(12) | -0.0013(9) | 0.0283(10) | -0.0039(9) |
| N(1) | 0.043(3) | 0.059(3) | 0.045(3) | -0.010(3) | 0.020(3) | 0.003(3) |
| N(2) | 0.048(4) | 0.074(4) | 0.049(3) | -0.006(3) | 0.024(3) | -0.009(3) |
| N(3) | 0.063(4) | 0.092(5) | 0.043(3) | 0.001(3) | 0.034(3) | -0.002(4) |
| N(4) | 0.057(4) | 0.048(3) | 0.069(4) | -0.003(3) | 0.026(3) | -0.005(3) |
| N(5) | 0.063(4) | 0.052(4) | 0.075(4) | 0.009(3) | 0.043(4) | 0.008(3) |
| N(6) | 0.047(4) | 0.064(4) | 0.050(3) | 0.009(3) | 0.029(3) | 0.014(3) |
| N(7) | 0.057(4) | 0.058(4) | 0.040(3) | -0.004(3) | 0.010(3) | -0.008(3) |
| N(8) | 0.056(4) | 0.044(3) | 0.063(4) | 0.002(3) | 0.028(3) | 0.000(3) |
| N(9) | 0.046(4) | 0.072(4) | 0.064(4) | 0.009(3) | 0.029(3) | 0.017(3) |
| N(10) | 0.044(4) | 0.058(4) | 0.065(4) | -0.022(3) | 0.009(3) | 0.006(3) |
| N(11) | 0.145(10) | 0.160(10) | 0.100(7) | -0.061(7) | -0.053(7) | 0.113(8) |
| N(12) | 0.109(7) | 0.105(7) | 0.110(7) | -0.016(6) | 0.051(6) | -0.012(6) |
| N(13) | 0.33(2) | 0.240(15) | 0.096(8) | -0.118(10) | -0.125(11) | 0.227(16) |
| C(1) | 0.055(5) | 0.059(4) | 0.042(4) | -0.007(3) | 0.026(4) | -0.002(4) |
| C(2) | 0.073(5) | 0.057(4) | 0.052(4) | -0.009(4) | 0.032(4) | -0.002(4) |
| C(3) | 0.107(8) | 0.113(8) | 0.056(5) | 0.010(5) | 0.033(6) | 0.016(7) |
| C(4) | 0.084(7) | 0.139(10) | 0.087(7) | 0.024(7) | 0.056(6) | -0.011(7) |
| C(5) | 0.067(6) | 0.087(7) | 0.095(7) | -0.020(5) | 0.031(5) | -0.018(5) |
| C(6) | 0.089(7) | 0.061(5) | 0.075(6) | -0.002(4) | 0.047(5) | 0.013(5) |
| C(7) | 0.074(6) | 0.085(6) | 0.085(6) | 0.009(5) | 0.056(5) | 0.008(5) |
| C(8) | 0.117(9) | 0.069(6) | 0.124(9) | 0.029(6) | 0.072(8) | 0.019(6) |
| C(9) | 0.043(4) | 0.066(5) | 0.054(4) | -0.015(4) | 0.026(4) | 0.006(4) |

| | | | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| C(10) | 0.048(4) | 0.054(4) | 0.052(4) | 0.001(3) | 0.028(4) | 0.002(3) |
| C(11) | 0.099(7) | 0.055(5) | 0.088(6) | -0.020(5) | 0.044(6) | -0.029(5) |
| C(12) | 0.086(6) | 0.086(6) | 0.041(4) | 0.000(4) | 0.018(4) | -0.005(5) |
| C(13) | 0.086(7) | 0.066(5) | 0.088(6) | -0.026(5) | 0.037(6) | -0.030(5) |
| C(14) | 0.082(6) | 0.064(5) | 0.086(6) | 0.012(5) | 0.047(5) | 0.013(5) |
| C(15) | 0.059(5) | 0.123(8) | 0.093(7) | -0.010(6) | 0.054(5) | -0.001(6) |
| C(16) | 0.131(11) | 0.173(13) | 0.154(12) | 0.076(11) | 0.097(10) | 0.084(10) |
| C(17) | 0.044(4) | 0.057(4) | 0.053(4) | -0.005(3) | 0.018(3) | 0.009(3) |
| C(18) | 0.047(5) | 0.055(5) | 0.078(6) | -0.013(4) | 0.020(4) | -0.002(4) |
| C(19) | 0.057(6) | 0.093(7) | 0.104(8) | 0.038(6) | 0.015(5) | 0.014(5) |
| C(21) | 0.154(13) | 0.152(12) | 0.119(10) | -0.024(9) | 0.088(10) | -0.022(10) |
| C(22) | 0.082(7) | 0.082(6) | 0.088(7) | -0.012(5) | 0.045(6) | -0.038(5) |
| C(23) | 0.053(7) | 0.185(15) | 0.42(3) | 0.20(2) | 0.029(12) | -0.029(9) |
| C(24) | 0.094(7) | 0.075(6) | 0.063(6) | -0.021(5) | 0.007(5) | 0.027(5) |
| C(25) | 0.106(9) | 0.071(7) | 0.095(8) | -0.014(6) | 0.044(7) | -0.018(7) |
| C(26) | 0.060(5) | 0.055(5) | 0.074(6) | -0.013(4) | 0.020(5) | 0.001(4) |
| C(27) | 0.084(9) | 0.112(9) | 0.097(9) | -0.006(8) | -0.006(7) | 0.026(8) |
| C(20) | 0.067(11) | 0.35(4) | 1.29(12) | -0.58(6) | 0.20(3) | -0.112(17) |

Kristallstruktur von 33:

Tabelle 65: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 33.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| Mn(1) | 0.24002(6) | 0.83287(6) | 0.76392(5) | 0.02589(18) |
| Cl(1) | -0.01440(10) | 0.78396(11) | 0.78744(8) | 0.0368(3) |
| Cl(2) | 0.18712(12) | 1.08219(11) | 0.68571(11) | 0.0501(3) |
| N(1) | 0.5129(3) | 0.8371(3) | 0.7452(2) | 0.0281(7) |
| N(2) | 0.3008(3) | 0.7916(3) | 0.9384(2) | 0.0277(7) |
| N(3) | 0.2054(4) | 0.8267(4) | 1.1100(3) | 0.0480(10) |
| N(4) | 0.1500(4) | 0.6480(3) | 1.0649(3) | 0.0355(8) |
| N(5) | 0.3439(3) | 0.6723(3) | 0.6929(3) | 0.0292(7) |
| N(6) | 0.3218(4) | 0.4724(3) | 0.6542(3) | 0.0342(8) |
| N(7) | 0.1742(3) | 0.6882(3) | 0.5623(3) | 0.0302(7) |
| C(1) | 0.5596(6) | 0.9701(5) | 0.6794(4) | 0.0471(12) |
| C(2) | 0.5553(4) | 0.7954(5) | 0.8667(3) | 0.0343(9) |
| C(3) | 0.4304(4) | 0.8556(5) | 0.9340(4) | 0.0315(9) |
| C(4) | 0.2203(4) | 0.7589(4) | 1.0339(3) | 0.0290(9) |
| C(5) | 0.1907(8) | 0.9754(7) | 1.0690(8) | 0.074(2) |
| C(6) | 0.1901(7) | 0.7565(10) | 1.2347(5) | 0.073(2) |
| C(7) | -0.0037(5) | 0.6550(6) | 1.1123(5) | 0.0484(12) |
| C(8) | 0.1981(6) | 0.5427(5) | 1.0131(4) | 0.0424(11) |
| C(9) | 0.5857(5) | 0.7313(5) | 0.6963(4) | 0.0364(10) |
| C(10) | 0.4995(4) | 0.6127(5) | 0.7304(4) | 0.0346(9) |
| C(11) | 0.2827(4) | 0.6113(4) | 0.6396(3) | 0.0293(9) |
| C(12) | 0.3292(6) | 0.4222(6) | 0.5597(4) | 0.0460(12) |
| C(13) | 0.3624(6) | 0.3682(5) | 0.7642(4) | 0.0440(11) |
| C(14) | 0.1572(6) | 0.8385(5) | 0.5130(4) | 0.0382(10) |
| C(15) | 0.0396(5) | 0.6359(6) | 0.5574(4) | 0.0417(11) |

Tabelle 66: Anisotrope Auslenkungsparameter von 33.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Mn(1) | 0.0239(3) | 0.0280(3) | 0.0288(3) | -0.0129(2) | -0.0021(2) | -0.0052(2) |
| Cl(1) | 0.0260(5) | 0.0473(6) | 0.0424(6) | -0.0208(5) | 0.0018(4) | -0.0110(4) |
| Cl(2) | 0.0425(6) | 0.0280(6) | 0.0747(8) | -0.0099(5) | -0.0139(5) | -0.0046(5) |
| N(1) | 0.0187(15) | 0.0375(19) | 0.0305(17) | -0.0135(14) | 0.0005(13) | -0.0086(14) |
| N(2) | 0.0278(17) | 0.0290(18) | 0.0300(17) | -0.0130(14) | -0.0004(13) | -0.0089(14) |
| N(3) | 0.037(2) | 0.074(3) | 0.050(2) | -0.045(2) | 0.0047(17) | -0.0074(19) |
| N(4) | 0.0307(18) | 0.036(2) | 0.0376(19) | -0.0106(15) | 0.0071(14) | -0.0092(16) |
| N(5) | 0.0239(16) | 0.0350(19) | 0.0325(17) | -0.0170(14) | -0.0015(13) | -0.0044(14) |
| N(6) | 0.0381(19) | 0.029(2) | 0.0396(19) | -0.0174(15) | -0.0003(15) | -0.0068(16) |
| N(7) | 0.0317(17) | 0.0338(19) | 0.0300(17) | -0.0133(14) | -0.0045(14) | -0.0110(15) |
| C(1) | 0.041(3) | 0.052(3) | 0.048(3) | -0.009(2) | 0.002(2) | -0.028(2) |
| C(2) | 0.027(2) | 0.040(3) | 0.042(2) | -0.017(2) | -0.0060(17) | -0.0100(19) |
| C(3) | 0.032(2) | 0.037(3) | 0.033(2) | -0.0163(19) | -0.0063(17) | -0.0123(19) |
| C(4) | 0.0263(19) | 0.034(2) | 0.029(2) | -0.0165(17) | -0.0048(16) | 0.0016(17) |
| C(5) | 0.057(4) | 0.079(5) | 0.121(7) | -0.079(5) | 0.008(4) | -0.009(3) |
| C(6) | 0.042(3) | 0.143(7) | 0.041(3) | -0.051(4) | 0.000(2) | 0.000(4) |
| C(7) | 0.037(3) | 0.055(3) | 0.045(3) | -0.008(3) | 0.010(2) | -0.013(2) |
| C(8) | 0.041(3) | 0.028(3) | 0.054(3) | -0.011(2) | 0.004(2) | -0.008(2) |
| C(9) | 0.023(2) | 0.050(3) | 0.040(3) | -0.022(2) | 0.0045(18) | -0.008(2) |
| C(10) | 0.024(2) | 0.044(3) | 0.045(3) | -0.030(2) | 0.0024(18) | -0.0007(19) |
| C(11) | 0.031(2) | 0.034(2) | 0.0261(19) | -0.0142(17) | 0.0078(16) | -0.0121(18) |
| C(12) | 0.051(3) | 0.044(3) | 0.055(3) | -0.033(3) | 0.003(2) | -0.010(3) |
| C(13) | 0.042(3) | 0.032(3) | 0.054(3) | -0.012(2) | 0.006(2) | -0.007(2) |
| C(14) | 0.049(3) | 0.037(3) | 0.030(2) | -0.010(2) | -0.011(2) | -0.009(2) |
| C(15) | 0.042(3) | 0.046(3) | 0.042(3) | -0.012(2) | -0.011(2) | -0.020(2) |

Kristallstruktur von 34:

Tabelle 67: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 34.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|--------------|-------------|-----------|
| Mn(1) | 1.00468(2) | 0.71229(2) | 1.256096(18) | 0.02515(9) | 1 |
| Cl(1) | 0.88438(4) | 0.82754(4) | 1.26539(4) | 0.03649(12) | 1 |
| Cl(2) | 0.68777(5) | 0.59733(5) | 1.73735(4) | 0.04825(14) | 1 |
| N(1) | 0.86564(14) | 0.52978(13) | 1.29347(11) | 0.0304(3) | 1 |
| N(2) | 0.75110(14) | 0.56374(14) | 1.41405(12) | 0.0333(3) | 1 |
| N(3) | 0.64661(15) | 0.38295(14) | 1.30088(13) | 0.0379(4) | 1 |
| N(4) | 1.05347(14) | 0.71832(14) | 1.09858(11) | 0.0303(3) | 1 |
| N(5) | 1.08800(16) | 0.83436(15) | 0.95229(12) | 0.0391(4) | 1 |
| N(6) | 0.88358(15) | 0.72997(14) | 1.00253(11) | 0.0337(3) | 1 |
| N7 | 1.17457(14) | 0.81830(13) | 1.37525(11) | 0.0301(3) | 1 |
| N8 | 1.21956(16) | 1.02295(14) | 1.36889(12) | 0.0371(3) | 1 |
| N9 | 1.26812(16) | 0.96202(15) | 1.52676(12) | 0.0391(4) | 1 |
| N10 | 1.12162(14) | 0.59817(13) | 1.25458(11) | 0.0303(3) | 1 |
| N11A | 1.500(2) | 1.140(5) | 1.888(5) | 0.26(2) | 0.5 |
| N11B | 1.4813(10) | 1.1129(13) | 1.8368(7) | 0.102(4) | 0.5 |
| C(1) | 1.03861(19) | 0.47643(17) | 1.29042(16) | 0.0382(4) | 1 |
| C(2) | 0.89566(18) | 0.43470(16) | 1.25195(16) | 0.0379(4) | 1 |
| C(3) | 0.75651(16) | 0.49324(16) | 1.33341(14) | 0.0306(4) | 1 |
| C(4) | 0.86939(18) | 0.65249(18) | 1.48146(14) | 0.0373(4) | 1 |
| C(5) | 0.63879(18) | 0.5830(2) | 1.42243(17) | 0.0438(5) | 1 |
| C(6) | 0.6048(2) | 0.3361(2) | 1.19129(17) | 0.0512(5) | 1 |
| C(7) | 0.55524(19) | 0.31204(19) | 1.37049(18) | 0.0454(5) | 1 |
| C(8) | 1.14451(18) | 0.58361(18) | 1.14644(14) | 0.0358(4) | 1 |
| C(9) | 1.16649(18) | 0.69808(18) | 1.09276(15) | 0.0366(4) | 1 |
| C(10) | 1.01156(17) | 0.76126(16) | 1.02012(13) | 0.0310(4) | 1 |
| C(11) | 1.2264(2) | 0.9198(2) | 0.98235(18) | 0.0484(5) | 1 |
| C(12) | 1.0380(2) | 0.8321(2) | 0.84394(15) | 0.0494(5) | 1 |
| C(13) | 0.78535(18) | 0.61488(18) | 1.03319(15) | 0.0376(4) | 1 |
| C(14) | 0.8371(2) | 0.8176(2) | 0.97433(17) | 0.0454(5) | 1 |
| C(15) | 1.24545(17) | 0.66957(18) | 1.32627(15) | 0.0364(4) | 1 |
| C(16) | 1.22604(18) | 0.73805(18) | 1.41712(14) | 0.0363(4) | 1 |
| C17 | 1.21792(16) | 0.92941(16) | 1.42295(13) | 0.0316(4) | 1 |
| C18 | 1.2248(2) | 1.01889(19) | 1.25736(15) | 0.0435(5) | 1 |
| C19 | 1.1712(2) | 1.10448(19) | 1.40822(18) | 0.0496(5) | 1 |
| C20 | 1.2094(2) | 0.8815(2) | 1.60541(15) | 0.0485(5) | 1 |
| C21 | 1.3715(2) | 1.0857(2) | 1.56750(18) | 0.0604(6) | 1 |
| C22A | 1.493(5) | 1.248(10) | 1.882(12) | 0.09(3) | 0.5 |
| C22B | 1.4757(11) | 1.200(3) | 1.8464(8) | 0.087(5) | 0.5 |
| C23 | 1.4659(3) | 1.3184(5) | 1.8473(3) | 0.1001(12) | 1 |

Tabelle 68: Anisotrope Auslenkungsparameter von 34.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Mn(1) | 0.0431(4) | 0.0360(4) | 0.0267(4) | -0.0011(4) | 0.0107(3) | 0.0054(4) |
| Mn(1) | 0.02590(14) | 0.02679(15) | 0.02486(14) | 0.00414(10) | 0.00540(10) | 0.01380(11) |
| Cl(1) | 0.0374(2) | 0.0370(2) | 0.0416(3) | 0.00291(18) | 0.00531(18) | 0.02327(19) |
| Cl(2) | 0.0426(3) | 0.0538(3) | 0.0502(3) | 0.0009(2) | -0.0037(2) | 0.0269(2) |
| N(1) | 0.0318(7) | 0.0269(7) | 0.0356(8) | 0.0067(6) | 0.0110(6) | 0.0151(6) |
| N(2) | 0.0267(7) | 0.0396(8) | 0.0334(8) | 0.0036(6) | 0.0074(6) | 0.0151(6) |
| N(3) | 0.0322(8) | 0.0338(8) | 0.0421(9) | 0.0067(7) | 0.0075(7) | 0.0104(7) |
| N(4) | 0.0322(7) | 0.0382(8) | 0.0268(7) | 0.0054(6) | 0.0090(6) | 0.0208(6) |

| | | | | | | |
|--------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|
| N(5) | 0.0450(9) | 0.0425(9) | 0.0304(8) | 0.0121(7) | 0.0131(7) | 0.0190(7) |
| N(6) | 0.0373(8) | 0.0361(8) | 0.0309(8) | 0.0053(6) | 0.0027(6) | 0.0205(7) |
| N(7) | 0.0303(7) | 0.0330(8) | 0.0287(7) | 0.0043(6) | 0.0022(6) | 0.0169(6) |
| N(8) | 0.0464(9) | 0.0316(8) | 0.0302(8) | 0.0036(6) | 0.0049(7) | 0.0162(7) |
| N(9) | 0.0430(9) | 0.0370(8) | 0.0262(8) | 0.0034(6) | 0.0028(6) | 0.0103(7) |
| N(10) | 0 0.0315(7) | 0.0332(8) | 0.0327(8) | 0.0060(6) | 0.0070(6) | 0.0200(6) |
| N(11A) | 0.057(8) | 0.36(4) | 0.38(4) | 0.31(3) | 0.063(16) | 0.079(15) |
| N(11B) | 0.075(4) | 0.133(8) | 0.079(5) | 0.033(7) | 0.013(3) | 0.032(4) |
| C(1) | 0.0447(10) | 0.0328(9) | 0.0474(11) | 0.0101(8) | 0.0129(8) | 0.0252(8) |
| C(2) | 0.0400(10) | 0.0274(9) | 0.0496(11) | 0.0050(8) | 0.0144(8) | 0.0170(8) |
| C(3) | 0.0303(9) | 0.0311(9) | 0.0331(9) | 0.0099(7) | 0.0065(7) | 0.0159(7) |
| C(4) | 0.0347(9) | 0.0468(11) | 0.0298(9) | 0.0038(8) | 0.0050(7) | 0.0188(8) |
| C(5) | 0.0337(10) | 0.0510(12) | 0.0490(12) | -0.0006(9) | 0.0087(8) | 0.0220(9) |
| C(6) | 0.0457(12) | 0.0448(12) | 0.0483(12) | -0.0031(9) | 0.0022(9) | 0.0108(9) |
| C(7) | 0.0333(10) | 0.0398(11) | 0.0605(13) | 0.0187(9) | 0.0136(9) | 0.0128(8) |
| C(8) | 0.0379(10) | 0.0424(10) | 0.0372(10) | 0.0025(8) | 0.0104(8) | 0.0264(8) |
| C(9) | 0.0348(9) | 0.0487(11) | 0.0333(9) | 0.0061(8) | 0.0120(7) | 0.0241(8) |
| C(10) | 0.0393(9) | 0.0305(9) | 0.0250(8) | 0.0019(7) | 0.0084(7) | 0.0174(8) |
| C(11) | 0.0489(12) | 0.0467(12) | 0.0503(12) | 0.0142(9) | 0.0208(10) | 0.0199(10) |
| C(12) | 0.0714(15) | 0.0486(12) | 0.0315(10) | 0.0129(9) | 0.0145(10) | 0.0291(11) |
| C(13) | 0.0356(10) | 0.0399(10) | 0.0354(10) | 0.0015(8) | 0.0050(8) | 0.0165(8) |
| C(14) | 0.0513(12) | 0.0459(11) | 0.0479(12) | 0.0075(9) | 0.0016(9) | 0.0313(10) |
| C(15) | 0.0324(9) | 0.0448(10) | 0.0400(10) | 0.0073(8) | 0.0043(7) | 0.0250(8) |
| C(16) | 0.0364(9) | 0.0416(10) | 0.0345(10) | 0.0059(8) | -0.0007(7) | 0.0227(8) |
| C(17) | 0.0283(8) | 0.0348(9) | 0.0282(9) | 0.0042(7) | 0.0047(7) | 0.0119(7) |
| C(18) | 0.0496(11) | 0.0392(10) | 0.0315(10) | 0.0103(8) | 0.0057(8) | 0.0122(9) |
| C(19) | 0.0620(13) | 0.0350(10) | 0.0517(13) | 0.0014(9) | 0.0045(10) | 0.0241(10) |
| C(20) | 0.0554(12) | 0.0504(12) | 0.0308(10) | 0.0088(9) | 0.0091(9) | 0.0171(10) |
| C(21) | 0.0615(14) | 0.0470(12) | 0.0413(12) | -0.0009(10) | -0.0084(10) | 0.0038(11) |
| C(22A) | 0.025(12) | 0.10(3) | 0.13(6) | 0.06(3) | 0.03(2) | 0.020(15) |
| C(22B) | 0.039(3) | 0.124(12) | 0.062(6) | 0.021(6) | 0.008(3) | 0.009(5) |
| C(23) | 0.0492(17) | 0.135(4) | 0.096(3) | -0.001(3) | 0.0108(16) | 0.028(2) |

Kristallstruktur von 35:

Tabelle 69: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 35.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|------------|-------------|------------|-----------|
| Mn(1) | 0.90339(7) | 0.81811(9) | 0.26132(5) | 0.0348(3) | 1 |
| Cl(1) | 0.8041(2) | 0.6342(2) | 0.16035(14) | 0.0674(5) | 1 |
| Cl(2) | 1.16421(13) | 0.8056(2) | 0.34058(11) | 0.0533(4) | 1 |
| N(1) | 0.8296(5) | 0.9954(5) | 0.1764(3) | 0.0379(10) | 1 |
| N(2) | 0.6874(6) | 1.0231(6) | 0.0011(3) | 0.0504(12) | 1 |
| N(3) | 0.9472(6) | 0.9756(6) | 0.0352(4) | 0.0522(13) | 1 |
| N(4) | 0.7800(4) | 0.9049(4) | 0.3673(3) | 0.0323(9) | 1 |
| N(5) | 0.8476(5) | 0.9157(5) | 0.5542(3) | 0.0423(11) | 1 |
| N(6) | 0.7009(5) | 0.7427(5) | 0.4692(4) | 0.0433(11) | 1 |
| C(1) | 0.7250(6) | 1.0715(6) | 0.2271(4) | 0.0379(12) | 1 |
| C(2) | 0.7244(7) | 1.2207(6) | 0.2037(5) | 0.0493(15) | 1 |
| C(3) | 0.6131(8) | 1.2957(7) | 0.2580(5) | 0.0608(18) | 1 |
| C(4) | 0.6550(7) | 1.2710(6) | 0.3767(5) | 0.0488(14) | 1 |
| C(5) | 0.6634(6) | 1.1236(6) | 0.4021(4) | 0.0381(12) | 1 |
| C(6) | 0.7760(5) | 1.0509(5) | 0.3474(4) | 0.0321(11) | 1 |
| C(7) | 0.8178(6) | 0.9995(6) | 0.0738(4) | 0.0410(13) | 1 |
| C(8) | 0.6838(11) | 1.0991(10) | -0.0938(5) | 0.077(2) | 1 |
| C(9) | 0.5392(7) | 0.9785(10) | 0.0183(5) | 0.069(2) | 1 |
| C(10) | 0.9386(10) | 0.8930(10) | -0.0590(6) | 0.075(2) | 1 |
| C(11) | 1.0989(7) | 0.9993(9) | 0.0981(5) | 0.0623(18) | 1 |
| C(12) | 0.7767(5) | 0.8587(5) | 0.4618(4) | 0.0324(11) | 1 |
| C(13) | 0.9842(6) | 0.9960(7) | 0.5587(4) | 0.0452(13) | 1 |
| C(14) | 0.7781(8) | 0.9233(8) | 0.6471(5) | 0.0592(17) | 1 |
| C(15) | 0.7461(7) | 0.6498(7) | 0.5571(5) | 0.0551(16) | 1 |
| C(16) | 0.5839(7) | 0.6954(8) | 0.3813(6) | 0.0614(18) | 1 |

Tabelle 70: Anisotrope Auslenkungsparameter von 35.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|-----------|------------|-------------|------------|------------|
| Mn(1) | 0.0431(4) | 0.0360(4) | 0.0267(4) | -0.0011(4) | 0.0107(3) | 0.0054(4) |
| Cl(1) | 0.0890(11) | 0.0588(9) | 0.0549(10) | -0.0259(9) | 0.0161(9) | -0.0103(9) |
| Cl(2) | 0.0462(6) | 0.0612(9) | 0.0506(8) | 0.0127(8) | 0.0057(5) | 0.0095(7) |
| N(1) | 0.047(2) | 0.043(2) | 0.023(2) | -0.001(2) | 0.0075(18) | 0.004(2) |
| N(2) | 0.065(3) | 0.060(3) | 0.025(2) | 0.002(2) | 0.008(2) | 0.003(3) |
| N(3) | 0.073(3) | 0.062(3) | 0.028(2) | 0.001(2) | 0.027(2) | 0.002(3) |
| N(4) | 0.0370(19) | 0.033(2) | 0.029(2) | -0.0014(18) | 0.0118(17) | 0.0014(17) |
| N(5) | 0.046(2) | 0.054(3) | 0.028(2) | 0.000(2) | 0.0106(19) | 0.002(2) |
| N(6) | 0.045(2) | 0.045(3) | 0.045(3) | 0.005(2) | 0.022(2) | -0.002(2) |
| C(1) | 0.045(3) | 0.040(3) | 0.029(3) | 0.001(2) | 0.008(2) | 0.004(2) |
| C(2) | 0.067(3) | 0.042(3) | 0.038(3) | 0.004(3) | 0.009(3) | 0.010(3) |
| C(3) | 0.080(4) | 0.047(4) | 0.052(3) | 0.000(3) | 0.004(3) | 0.019(3) |
| C(4) | 0.056(3) | 0.044(3) | 0.046(3) | -0.004(3) | 0.010(3) | 0.013(2) |
| C(5) | 0.039(2) | 0.040(3) | 0.036(3) | -0.004(2) | 0.011(2) | 0.006(2) |
| C(6) | 0.034(2) | 0.035(2) | 0.026(3) | -0.001(2) | 0.005(2) | 0.0055(19) |
| C(7) | 0.055(3) | 0.040(3) | 0.028(3) | 0.002(2) | 0.011(2) | -0.003(2) |
| C(8) | 0.106(6) | 0.082(5) | 0.036(3) | 0.013(4) | -0.001(4) | 0.003(5) |
| C(9) | 0.053(3) | 0.107(6) | 0.042(3) | -0.012(4) | -0.005(3) | -0.013(4) |
| C(10) | 0.101(5) | 0.084(5) | 0.053(4) | -0.014(4) | 0.041(4) | 0.004(5) |
| C(11) | 0.058(3) | 0.083(5) | 0.053(4) | 0.013(4) | 0.028(3) | 0.005(4) |
| C(12) | 0.034(2) | 0.042(3) | 0.025(2) | 0.000(2) | 0.017(2) | 0.003(2) |
| C(13) | 0.041(2) | 0.058(3) | 0.035(3) | -0.008(3) | 0.004(2) | 0.000(3) |
| C(14) | 0.076(4) | 0.078(5) | 0.031(3) | 0.005(3) | 0.028(3) | 0.010(4) |
| C(15) | 0.058(3) | 0.049(3) | 0.070(4) | 0.015(3) | 0.039(3) | 0.008(3) |
| C(16) | 0.054(3) | 0.057(4) | 0.076(5) | -0.005(4) | 0.021(3) | -0.015(3) |

Kristallstruktur von 36:

Tabelle 71: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 36.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|--------|-------------|-------------|-------------|------------|
| Mo(1) | -0.37259(2) | 0.81503(2) | 0.24145(2) | 0.02448(9) |
| O(1) | -0.4263(3) | 0.8459(2) | 0.04098(17) | 0.0546(6) |
| O(2) | -0.2547(3) | 0.55677(19) | 0.26481(19) | 0.0622(7) |
| O(3) | -0.6512(2) | 0.7150(2) | 0.31003(19) | 0.0633(7) |
| N(1) | -0.4525(2) | 1.01011(18) | 0.22998(16) | 0.0279(5) |
| N(2) | -0.1731(2) | 0.90610(19) | 0.18229(16) | 0.0296(5) |
| N(3) | 0.0008(3) | 0.7694(2) | 0.1371(2) | 0.0450(6) |
| N(4) | 0.0640(2) | 0.9109(2) | 0.17370(18) | 0.0413(6) |
| N(5) | -0.3870(2) | 0.81319(19) | 0.39585(16) | 0.0303(5) |
| N(6) | -0.2443(3) | 0.6460(2) | 0.47557(18) | 0.0416(6) |
| N(7) | -0.4596(3) | 0.6975(2) | 0.56010(18) | 0.0456(6) |
| N(8) | -0.7424(2) | 1.1804(2) | 0.27408(19) | 0.0404(6) |
| N(9) | -0.9494(3) | 1.2053(3) | 0.3758(2) | 0.0564(8) |
| N(10) | -0.9417(3) | 1.2905(3) | 0.2082(2) | 0.0548(7) |
| C(1) | -0.3505(3) | 1.0803(2) | 0.1524(2) | 0.0357(6) |
| C(2) | -0.2037(3) | 1.0308(2) | 0.1697(2) | 0.0408(7) |
| C(3) | -0.0408(3) | 0.8635(2) | 0.1656(2) | 0.0330(6) |
| C(4) | 0.1125(4) | 0.6778(4) | 0.1737(3) | 0.0651(11) |
| C(5) | -0.0615(4) | 0.7548(3) | 0.0679(3) | 0.0527(9) |
| C(6) | 0.1978(3) | 0.9158(4) | 0.1075(3) | 0.0571(9) |
| C(7) | 0.0556(3) | 0.9491(3) | 0.2530(2) | 0.0479(8) |
| C(8) | -0.4602(3) | 1.0211(2) | 0.3246(2) | 0.0353(6) |
| C(9) | -0.4950(3) | 0.9095(2) | 0.4079(2) | 0.0370(6) |
| C(10) | -0.3662(3) | 0.7221(2) | 0.4742(2) | 0.0329(6) |
| C(11) | -0.2475(5) | 0.5207(3) | 0.5185(3) | 0.0666(11) |
| C(12) | -0.1233(3) | 0.6822(3) | 0.4030(2) | 0.0496(8) |
| C(13) | -0.6062(4) | 0.7014(4) | 0.5617(3) | 0.0648(10) |
| C(14) | -0.4174(4) | 0.6439(3) | 0.6547(2) | 0.0613(10) |
| C(15) | -0.5908(3) | 1.0439(2) | 0.1999(2) | 0.0308(6) |
| C(16) | -0.6658(3) | 1.1688(2) | 0.1836(2) | 0.0366(6) |
| C(17) | -0.8700(3) | 1.2255(3) | 0.2829(2) | 0.0424(7) |
| C(18) | -1.0226(4) | 1.3100(4) | 0.3968(3) | 0.0735(13) |
| C(19) | -0.8842(5) | 1.1188(4) | 0.4550(3) | 0.0727(12) |
| C(20) | -0.8830(5) | 1.3837(3) | 0.1254(3) | 0.0733(12) |
| C(21) | -1.0890(4) | 1.2865(4) | 0.2166(4) | 0.0753(13) |
| C(22) | -0.4011(3) | 0.8355(2) | 0.1152(2) | 0.0344(7) |
| C(23) | -0.2972(3) | 0.6553(3) | 0.2564(2) | 0.0383(7) |
| C(24) | -0.5468(3) | 0.7544(2) | 0.2868(2) | 0.0364(6) |
| C(25) | -0.6076(6) | 1.5249(5) | -0.0798(4) | 0.0748(13) |
| N(11A) | -0.641(3) | 1.6164(18) | -0.0705(19) | 0.093(7) |
| C(26A) | -0.543(2) | 1.4257(13) | -0.0976(9) | 0.067(4) |
| N(11B) | -0.554(3) | 1.4097(19) | -0.0995(17) | 0.151(9) |
| C(26B) | -0.672(3) | 1.591(2) | -0.054(2) | 0.080(5) |

Tabelle 72: Anisotrope Auslenkungsparameter von 36.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Mo(1) | 0.02319(13) | 0.02266(13) | 0.02764(15) | -0.00847(9) | -0.00564(8) | -0.00347(8) |
| O(1) | 0.0754(17) | 0.0566(15) | 0.0382(14) | -0.0159(11) | -0.0231(12) | -0.0097(12) |
| O(2) | 0.0895(19) | 0.0269(13) | 0.0692(17) | -0.0187(11) | -0.0256(14) | 0.0082(12) |
| O(3) | 0.0447(13) | 0.0644(16) | 0.0722(17) | 0.0005(13) | -0.0165(12) | -0.0319(12) |
| N(1) | 0.0251(11) | 0.0263(11) | 0.0309(13) | -0.0093(9) | -0.0062(9) | -0.0019(9) |
| N(2) | 0.0230(11) | 0.0302(12) | 0.0348(13) | -0.0115(9) | -0.0039(9) | -0.0045(9) |

| | | | | | | |
|--------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| N(3) | 0.0320(13) | 0.0560(17) | 0.0552(17) | -0.0341(14) | -0.0088(12) | 0.0053(11) |
| N(4) | 0.0221(11) | 0.0600(16) | 0.0431(15) | -0.0212(12) | -0.0001(10) | -0.0099(11) |
| N(5) | 0.0315(12) | 0.0308(12) | 0.0286(12) | -0.0108(9) | -0.0077(9) | -0.0019(9) |
| N(6) | 0.0454(15) | 0.0347(13) | 0.0380(14) | -0.0046(10) | -0.0153(11) | -0.0004(11) |
| N(7) | 0.0469(15) | 0.0506(16) | 0.0326(14) | -0.0061(11) | -0.0033(11) | -0.0152(12) |
| N(8) | 0.0326(13) | 0.0473(15) | 0.0438(15) | -0.0233(12) | -0.0115(11) | 0.0075(11) |
| N(9) | 0.0428(15) | 0.075(2) | 0.0587(19) | -0.0435(17) | -0.0007(13) | 0.0038(14) |
| N(10) | 0.0412(15) | 0.0612(18) | 0.065(2) | -0.0332(16) | -0.0202(14) | 0.0175(13) |
| C(1) | 0.0299(14) | 0.0260(14) | 0.0447(17) | -0.0069(12) | -0.0034(12) | -0.0062(11) |
| C(2) | 0.0271(14) | 0.0347(16) | 0.059(2) | -0.0148(14) | -0.0034(13) | -0.0095(12) |
| C(3) | 0.0259(13) | 0.0414(16) | 0.0299(15) | -0.0115(12) | -0.0046(11) | -0.0045(11) |
| C(4) | 0.046(2) | 0.072(3) | 0.078(3) | -0.042(2) | -0.0133(18) | 0.0193(18) |
| C(5) | 0.0457(18) | 0.072(2) | 0.051(2) | -0.0396(18) | 0.0008(15) | -0.0058(16) |
| C(6) | 0.0258(15) | 0.088(3) | 0.049(2) | -0.0185(18) | 0.0021(14) | -0.0151(16) |
| C(7) | 0.0373(16) | 0.062(2) | 0.053(2) | -0.0249(16) | -0.0114(14) | -0.0124(15) |
| C(8) | 0.0383(15) | 0.0318(15) | 0.0389(17) | -0.0158(12) | -0.0129(12) | 0.0013(12) |
| C(9) | 0.0375(15) | 0.0400(16) | 0.0342(16) | -0.0169(13) | -0.0083(12) | 0.0017(12) |
| C(10) | 0.0364(15) | 0.0313(14) | 0.0324(15) | -0.0088(11) | -0.0095(12) | -0.0092(11) |
| C(11) | 0.088(3) | 0.0330(18) | 0.066(3) | -0.0062(16) | -0.022(2) | 0.0035(18) |
| C(12) | 0.0357(16) | 0.062(2) | 0.0458(19) | -0.0171(16) | -0.0141(14) | 0.0056(15) |
| C(13) | 0.052(2) | 0.078(3) | 0.054(2) | -0.0117(19) | 0.0060(17) | -0.0284(19) |
| C(14) | 0.084(3) | 0.065(2) | 0.0284(18) | -0.0048(15) | -0.0048(17) | -0.026(2) |
| C(15) | 0.0234(13) | 0.0307(14) | 0.0397(16) | -0.0137(11) | -0.0095(11) | -0.0005(10) |
| C(16) | 0.0299(14) | 0.0370(15) | 0.0376(16) | -0.0127(12) | -0.0074(12) | 0.0055(12) |
| C(17) | 0.0355(16) | 0.0471(18) | 0.055(2) | -0.0326(15) | -0.0111(14) | 0.0039(13) |
| C(18) | 0.047(2) | 0.107(3) | 0.092(3) | -0.077(3) | -0.012(2) | 0.016(2) |
| C(19) | 0.074(3) | 0.085(3) | 0.053(2) | -0.031(2) | 0.006(2) | -0.007(2) |
| C(20) | 0.089(3) | 0.047(2) | 0.081(3) | -0.026(2) | -0.035(2) | 0.023(2) |
| C(21) | 0.044(2) | 0.105(3) | 0.106(3) | -0.077(3) | -0.033(2) | 0.027(2) |
| C(22) | 0.0345(15) | 0.0274(14) | 0.0399(19) | -0.0091(12) | -0.0085(12) | -0.0058(11) |
| C(23) | 0.0430(16) | 0.0378(17) | 0.0349(17) | -0.0122(12) | -0.0115(13) | -0.0044(13) |
| C(24) | 0.0386(16) | 0.0330(15) | 0.0342(16) | -0.0023(12) | -0.0121(12) | -0.0108(12) |
| C(25) | 0.106(4) | 0.048(3) | 0.077(3) | -0.004(2) | -0.051(3) | -0.021(3) |
| N(11A) | 0.149(18) | 0.021(7) | 0.123(13) | 0.003(6) | -0.078(12) | -0.029(7) |
| C(26A) | 0.137(12) | 0.041(6) | 0.030(5) | -0.005(4) | -0.032(6) | -0.020(6) |
| N(11B) | 0.171(17) | 0.130(14) | 0.218(19) | -0.113(12) | -0.059(13) | -0.026(11) |
| C(26B) | 0.089(9) | 0.035(14) | 0.113(11) | -0.005(10) | -0.037(8) | -0.025(8) |

Kristallstruktur von 37:

Tabelle 73: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 37.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Zn(1) | 0.70796(3) | 0.75138(3) | 0.39111(3) | 0.03662(14) |
| Cl(1) | 0.84879(8) | 0.81967(9) | 0.38674(8) | 0.0505(2) |
| Cl(2) | 0.63559(9) | 0.68313(10) | 0.56889(7) | 0.0568(3) |
| N(1) | 0.6026(2) | 0.8950(2) | 0.2698(2) | 0.0369(6) |
| N(2) | 0.7950(2) | 0.6383(2) | 0.3039(2) | 0.0359(6) |
| N(3) | 0.7013(3) | 0.6702(3) | 0.0718(2) | 0.0424(7) |
| N(4) | 0.7898(3) | 0.4478(3) | 0.4259(2) | 0.0462(7) |
| N(5) | 0.9692(3) | 0.4525(3) | 0.3255(3) | 0.0506(8) |
| N(6) | 0.4754(3) | 1.1059(3) | 0.2392(2) | 0.0481(8) |
| N(7) | 0.4159(3) | 0.9482(3) | 0.3660(3) | 0.0479(8) |
| N(8) | 0.7314(3) | 0.4760(3) | 0.0833(3) | 0.0590(9) |
| N(9) | 0.5445(3) | 0.5977(3) | 0.1507(3) | 0.0602(9) |
| N(10) | 0.8729(6) | 1.1311(8) | 0.0438(8) | 0.171(3) |
| N(11) | 0.9094(7) | 0.9808(7) | -0.3361(8) | 0.184(4) |
| C(1) | 0.6703(3) | 0.9247(3) | 0.1601(3) | 0.0417(8) |
| C(2) | 0.7343(3) | 0.8149(3) | 0.1179(3) | 0.0388(8) |
| C(3) | 0.6431(3) | 0.7721(3) | 0.1126(3) | 0.0403(8) |
| C(4) | 0.8374(3) | 0.7050(3) | 0.1905(3) | 0.0396(8) |
| C(5) | 0.7924(4) | 0.8648(4) | -0.0003(3) | 0.0535(10) |
| C(6) | 0.8507(3) | 0.5163(3) | 0.3508(3) | 0.0394(8) |
| C(7) | 0.5009(3) | 0.9816(3) | 0.2907(3) | 0.0377(8) |
| C(8) | 0.6588(3) | 0.5882(4) | 0.1003(3) | 0.0473(9) |
| C(9) | 0.8388(4) | 0.3461(4) | 0.5313(4) | 0.0673(12) |
| C(10) | 0.6608(3) | 0.4936(4) | 0.4256(3) | 0.0550(10) |
| C(11) | 1.0562(3) | 0.5034(4) | 0.3083(4) | 0.0666(12) |
| C(12) | 1.0182(4) | 0.3261(4) | 0.3267(4) | 0.0725(13) |
| C(13) | 0.3529(4) | 1.2002(4) | 0.2150(3) | 0.0712(13) |
| C(14) | 0.5666(4) | 1.1531(4) | 0.2183(3) | 0.0642(12) |
| C(15) | 0.3465(4) | 1.0091(4) | 0.4464(3) | 0.0581(10) |
| C(16) | 0.4036(4) | 0.8353(4) | 0.3871(4) | 0.0613(11) |
| C(17) | 0.6827(5) | 0.4445(5) | 0.0169(5) | 0.0853(15) |
| C(18) | 0.8571(4) | 0.4530(4) | 0.0509(4) | 0.0777(14) |
| C(19) | 0.4394(4) | 0.7117(5) | 0.1156(4) | 0.0775(14) |
| C(20) | 0.5197(5) | 0.4887(5) | 0.2291(4) | 0.0880(16) |
| C(21) | 0.9140(7) | 1.1358(8) | -0.1716(5) | 0.110(2) |
| C(22) | 0.8869(5) | 1.1418(6) | -0.0579(7) | 0.108(2) |
| C(23) | 1.0072(7) | 0.9363(6) | -0.3309(6) | 0.111(2) |
| C(24) | 1.1353(7) | 0.8763(9) | -0.3188(11) | 0.122(3) |

Tabelle 74: Anisotrope Auslenkungsparameter von 37.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| Zn(1) | 0.0389(2) | 0.0337(2) | 0.0351(2) | -0.01265(16) | -0.00184(15) | -0.01356(17) |
| Cl(1) | 0.0489(5) | 0.0604(6) | 0.0552(5) | -0.0275(5) | -0.0025(4) | -0.0273(5) |
| Cl(2) | 0.0680(6) | 0.0652(6) | 0.0386(5) | -0.0161(4) | 0.0056(4) | -0.0359(5) |
| N(1) | 0.0407(15) | 0.0300(15) | 0.0384(14) | -0.0129(12) | -0.0018(12) | -0.0133(13) |
| N(2) | 0.0373(15) | 0.0325(15) | 0.0378(14) | -0.0142(12) | -0.0030(11) | -0.0127(12) |
| N(3) | 0.0528(18) | 0.0431(18) | 0.0400(15) | -0.0164(13) | -0.0032(13) | -0.0253(15) |
| N(4) | 0.0503(18) | 0.0303(15) | 0.0514(17) | -0.0052(13) | -0.0167(14) | -0.0138(14) |
| N(5) | 0.0408(17) | 0.0412(17) | 0.0636(19) | -0.0255(15) | -0.0106(14) | -0.0026(14) |
| N(6) | 0.0588(19) | 0.0311(17) | 0.0475(17) | -0.0148(13) | -0.0124(14) | -0.0082(15) |

| | | | | | | |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| N(7) | 0.0426(17) | 0.0444(19) | 0.0576(18) | -0.0241(15) | 0.0005(14) | -0.0156(14) |
| N(8) | 0.069(2) | 0.053(2) | 0.071(2) | -0.0316(17) | -0.0103(18) | -0.0262(18) |
| N(9) | 0.060(2) | 0.064(2) | 0.063(2) | -0.0215(18) | 0.0014(17) | -0.0358(19) |
| N(10) | 0.141(6) | 0.190(7) | 0.220(8) | -0.153(7) | 0.053(6) | -0.061(5) |
| N(11) | 0.120(5) | 0.136(6) | 0.330(11) | -0.122(7) | -0.096(7) | -0.004(5) |
| C(1) | 0.052(2) | 0.0362(19) | 0.0376(17) | -0.0116(15) | -0.0048(15) | -0.0195(16) |
| C(2) | 0.047(2) | 0.0373(19) | 0.0352(17) | -0.0140(14) | 0.0011(14) | -0.0211(16) |
| C(3) | 0.0451(19) | 0.0370(19) | 0.0393(18) | -0.0138(15) | -0.0067(15) | -0.0157(16) |
| C(4) | 0.0366(18) | 0.041(2) | 0.0448(18) | -0.0192(15) | 0.0019(14) | -0.0178(15) |
| C(5) | 0.068(3) | 0.055(2) | 0.0403(19) | -0.0155(17) | 0.0057(18) | -0.034(2) |
| C(6) | 0.0424(19) | 0.036(2) | 0.0426(18) | -0.0169(15) | -0.0123(15) | -0.0110(16) |
| C(7) | 0.046(2) | 0.034(2) | 0.0379(17) | -0.0138(15) | -0.0119(15) | -0.0150(16) |
| C(8) | 0.057(2) | 0.049(2) | 0.0404(19) | -0.0188(17) | -0.0069(16) | -0.021(2) |
| C(9) | 0.069(3) | 0.046(2) | 0.065(3) | 0.002(2) | -0.025(2) | -0.018(2) |
| C(10) | 0.056(2) | 0.047(2) | 0.061(2) | -0.0063(18) | -0.0132(19) | -0.0274(19) |
| C(11) | 0.038(2) | 0.079(3) | 0.084(3) | -0.041(3) | -0.008(2) | -0.013(2) |
| C(12) | 0.072(3) | 0.048(3) | 0.081(3) | -0.032(2) | -0.022(2) | 0.004(2) |
| C(13) | 0.081(3) | 0.046(2) | 0.057(2) | -0.0184(19) | -0.028(2) | 0.009(2) |
| C(14) | 0.096(3) | 0.044(2) | 0.058(2) | -0.0226(19) | 0.004(2) | -0.035(2) |
| C(15) | 0.051(2) | 0.057(2) | 0.058(2) | -0.029(2) | 0.0040(18) | -0.0129(19) |
| C(16) | 0.049(2) | 0.063(3) | 0.083(3) | -0.036(2) | 0.006(2) | -0.027(2) |
| C(17) | 0.107(4) | 0.075(3) | 0.105(4) | -0.053(3) | -0.018(3) | -0.037(3) |
| C(18) | 0.068(3) | 0.068(3) | 0.106(4) | -0.053(3) | -0.009(3) | -0.014(2) |
| C(19) | 0.053(3) | 0.106(4) | 0.095(4) | -0.055(3) | -0.009(2) | -0.030(3) |
| C(20) | 0.117(4) | 0.112(4) | 0.070(3) | -0.023(3) | 0.001(3) | -0.088(4) |
| C(21) | 0.111(5) | 0.138(6) | 0.066(3) | -0.019(4) | 0.004(3) | -0.060(5) |
| C(22) | 0.070(4) | 0.071(4) | 0.152(6) | -0.034(4) | -0.007(4) | -0.012(3) |
| C(23) | 0.117(6) | 0.077(4) | 0.158(6) | -0.053(4) | -0.039(5) | -0.031(4) |
| C(24) | 0.092(5) | 0.101(6) | 0.190(9) | -0.059(6) | -0.003(5) | -0.053(5) |

Kristallstruktur von 38:

Tabelle 75: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 38.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|--------------|--------------|-------------|-----------|
| Zn(1) | 0.73900(2) | -0.00568(2) | 0.22466(2) | 0.01922(10) | 1 |
| Cl(1) | 0.38172(6) | 0.10113(7) | 0.15403(5) | 0.0503(2) | 1 |
| Cl(2) | 0.92603(5) | 0.27614(6) | 0.43276(5) | 0.03521(19) | 1 |
| O(1) | 0.4574(2) | 0.1509(4) | 0.1751(4) | 0.155(2) | 1 |
| O(2) | 0.3496(3) | 0.1376(3) | 0.0777(2) | 0.1121(15) | 1 |
| O(3) | 0.3253(3) | 0.1257(4) | 0.2107(3) | 0.1325(18) | 1 |
| O(4) | 0.3949(3) | -0.0051(2) | 0.1477(2) | 0.1004(14) | 1 |
| O(5) | 1.00649(17) | 0.2670(3) | 0.4038(2) | 0.0699(9) | 1 |
| O(6) | 0.93197(18) | 0.3312(2) | 0.50856(15) | 0.0568(7) | 1 |
| O(7) | 0.89311(19) | 0.1777(2) | 0.44509(18) | 0.0636(8) | 1 |
| O(8) | 0.87225(17) | 0.3300(2) | 0.37352(15) | 0.0532(7) | 1 |
| N(1) | 0.66711(14) | 0.00011(17) | 0.33818(14) | 0.0231(5) | 1 |
| N(2) | 0.83534(14) | -0.01874(17) | 0.31194(14) | 0.0227(5) | 1 |
| N(3) | 0.97506(15) | -0.0570(2) | 0.35321(16) | 0.0363(6) | 1 |
| N(4) | 0.94242(15) | 0.0582(2) | 0.24974(15) | 0.0326(6) | 1 |
| N(5) | 0.66728(14) | -0.13097(17) | 0.20350(14) | 0.0224(5) | 1 |
| N(6) | 0.60934(15) | -0.25316(18) | 0.11084(15) | 0.0277(5) | 1 |
| N(7) | 0.75127(14) | -0.24436(18) | 0.14126(14) | 0.0253(5) | 1 |
| N(8) | 0.68571(14) | 0.13469(17) | 0.20954(13) | 0.0228(5) | 1 |
| N(9) | 0.66104(15) | 0.15331(18) | 0.06928(14) | 0.0274(5) | 1 |
| N(10) | 0.67871(16) | 0.29726(18) | 0.14939(16) | 0.0326(6) | 1 |
| N(11) | 0.80515(15) | -0.01799(19) | 0.11355(15) | 0.0292(5) | 1 |
| C(1) | 0.72990(18) | 0.0064(2) | 0.40769(17) | 0.0268(6) | 1 |
| C(2) | 0.80743(18) | -0.0526(2) | 0.39031(16) | 0.0264(6) | 1 |
| C(3) | 0.91544(18) | -0.0069(2) | 0.30553(17) | 0.0271(6) | 1 |
| C(4) | 1.0517(2) | -0.0071(3) | 0.3832(2) | 0.0538(10) | 1 |
| C(5) | 0.9643(2) | -0.1604(3) | 0.3809(2) | 0.0460(9) | 1 |
| C(6) | 1.0128(2) | 0.0346(3) | 0.2030(2) | 0.0493(9) | 1 |
| C(7) | 0.9000(2) | 0.1524(2) | 0.2289(2) | 0.0376(8) | 1 |
| C(8) | 0.61820(18) | -0.0942(2) | 0.33645(18) | 0.0285(6) | 1 |
| C(9) | 0.59195(17) | -0.1235(2) | 0.24797(18) | 0.0272(6) | 1 |
| C(10) | 0.67466(17) | -0.2072(2) | 0.15358(16) | 0.0224(6) | 1 |
| C(11) | 0.6066(2) | -0.3610(2) | 0.0955(2) | 0.0407(8) | 1 |
| C(12) | 0.53540(19) | -0.1973(2) | 0.0810(2) | 0.0360(7) | 1 |
| C(13) | 0.81762(19) | -0.2443(2) | 0.20654(19) | 0.0335(7) | 1 |
| C(14) | 0.77286(19) | -0.2844(2) | 0.06356(18) | 0.0331(7) | 1 |
| C(15) | 0.61518(18) | 0.0911(2) | 0.32948(18) | 0.0282(6) | 1 |
| C(16) | 0.6615(2) | 0.1746(2) | 0.28839(17) | 0.0290(6) | 1 |
| C(17) | 0.67606(17) | 0.1938(2) | 0.14548(17) | 0.0240(6) | 1 |
| C(18) | 0.6988(2) | 0.1935(3) | -0.00166(19) | 0.0381(8) | 1 |
| C(19) | 0.61537(19) | 0.0588(2) | 0.05775(18) | 0.0304(7) | 1 |
| C(20) | 0.6221(2) | 0.3592(3) | 0.0978(2) | 0.0451(9) | 1 |
| C(21) | 0.7335(2) | 0.3525(3) | 0.2084(2) | 0.0438(8) | 1 |
| C(22) | 0.82954(19) | -0.0343(2) | 0.05170(18) | 0.0289(6) | 1 |
| C(23) | 0.8592(2) | -0.0578(3) | -0.0282(2) | 0.0440(9) | 1 |

Tabelle 76: Anisotrope Auslenkungsparameter von 38.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| Zn(1) | 0.02196(17) | 0.01878(16) | 0.01695(16) | -0.00040(12) | 0.00174(11) | 0.00093(12) |
| Cl(1) | 0.0637(6) | 0.0504(5) | 0.0356(5) | -0.0148(4) | -0.0037(4) | 0.0194(4) |
| Cl(2) | 0.0353(4) | 0.0349(4) | 0.0345(4) | -0.0048(3) | -0.0028(3) | 0.0026(3) |
| O(1) | 0.066(2) | 0.138(4) | 0.253(6) | -0.119(4) | -0.037(3) | 0.021(3) |

| | | | | | | |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| O(2) | 0.163(4) | 0.096(3) | 0.071(2) | 0.020(2) | -0.031(2) | 0.025(3) |
| O(3) | 0.159(4) | 0.136(4) | 0.114(3) | -0.039(3) | 0.075(3) | 0.023(3) |
| O(4) | 0.167(4) | 0.052(2) | 0.083(3) | -0.0057(17) | 0.017(3) | 0.032(2) |
| O(5) | 0.0387(15) | 0.093(2) | 0.079(2) | -0.0112(18) | 0.0107(14) | 0.0057(15) |
| O(6) | 0.084(2) | 0.0477(15) | 0.0355(14) | -0.0116(12) | -0.0136(13) | 0.0146(14) |
| O(7) | 0.076(2) | 0.0437(15) | 0.0689(19) | 0.0032(14) | -0.0059(16) | -0.0185(14) |
| O(8) | 0.0623(17) | 0.0560(16) | 0.0387(14) | -0.0021(12) | -0.0127(12) | 0.0169(13) |
| N(1) | 0.0261(12) | 0.0214(11) | 0.0222(11) | 0.0006(9) | 0.0045(9) | 0.0023(10) |
| N(2) | 0.0246(12) | 0.0249(12) | 0.0184(11) | -0.0008(9) | 0.0010(9) | 0.0004(9) |
| N(3) | 0.0256(13) | 0.0458(16) | 0.0359(15) | -0.0066(13) | -0.0082(11) | 0.0081(12) |
| N(4) | 0.0285(13) | 0.0415(15) | 0.0284(13) | -0.0026(12) | 0.0063(11) | -0.0033(12) |
| N(5) | 0.0220(11) | 0.0208(11) | 0.0245(12) | -0.0011(9) | 0.0033(9) | 0.0003(9) |
| N(6) | 0.0269(13) | 0.0212(12) | 0.0346(14) | -0.0041(10) | -0.0006(11) | -0.0030(10) |
| N(7) | 0.0260(12) | 0.0243(12) | 0.0253(12) | -0.0056(10) | 0.0010(10) | 0.0025(10) |
| N(8) | 0.0282(12) | 0.0214(11) | 0.0190(11) | -0.0001(9) | 0.0039(9) | 0.0040(10) |
| N(9) | 0.0352(14) | 0.0260(13) | 0.0208(12) | 0.0026(10) | 0.0014(10) | 0.0005(10) |
| N(10) | 0.0403(15) | 0.0194(12) | 0.0371(15) | 0.0041(11) | -0.0033(12) | 0.0003(11) |
| N(11) | 0.0298(13) | 0.0330(14) | 0.0254(13) | -0.0014(11) | 0.0065(10) | 0.0004(11) |
| C(1) | 0.0332(15) | 0.0300(15) | 0.0174(13) | 0.0005(12) | 0.0037(11) | 0.0002(13) |
| C(2) | 0.0297(15) | 0.0315(16) | 0.0178(13) | 0.0027(12) | 0.0005(11) | 0.0023(12) |
| C(3) | 0.0279(14) | 0.0297(15) | 0.0235(14) | -0.0089(12) | -0.0001(11) | 0.0010(12) |
| C(4) | 0.0280(17) | 0.078(3) | 0.053(2) | -0.013(2) | -0.0111(16) | 0.0005(18) |
| C(5) | 0.048(2) | 0.048(2) | 0.0402(19) | -0.0041(16) | -0.0080(16) | 0.0213(17) |
| C(6) | 0.0321(18) | 0.077(3) | 0.041(2) | -0.0116(19) | 0.0145(15) | -0.0095(18) |
| C(7) | 0.048(2) | 0.0336(17) | 0.0319(17) | 0.0012(14) | 0.0063(15) | -0.0097(15) |
| C(8) | 0.0297(15) | 0.0277(15) | 0.0296(15) | 0.0021(12) | 0.0118(12) | -0.0029(12) |
| C(9) | 0.0260(15) | 0.0253(15) | 0.0310(15) | -0.0036(12) | 0.0064(12) | -0.0030(12) |
| C(10) | 0.0269(14) | 0.0187(13) | 0.0217(14) | 0.0036(11) | 0.0024(11) | -0.0008(11) |
| C(11) | 0.0355(18) | 0.0292(17) | 0.058(2) | -0.0162(16) | 0.0078(16) | -0.0072(14) |
| C(12) | 0.0290(16) | 0.0377(18) | 0.0398(18) | -0.0048(14) | -0.0075(14) | -0.0031(14) |
| C(13) | 0.0320(16) | 0.0352(17) | 0.0322(17) | -0.0029(13) | -0.0036(13) | 0.0093(13) |
| C(14) | 0.0322(16) | 0.0369(17) | 0.0310(16) | -0.0088(14) | 0.0079(13) | 0.0002(13) |
| C(15) | 0.0307(16) | 0.0278(15) | 0.0268(15) | -0.0042(12) | 0.0065(12) | 0.0074(12) |
| C(16) | 0.0400(17) | 0.0225(14) | 0.0251(15) | -0.0026(12) | 0.0064(13) | 0.0076(13) |
| C(17) | 0.0236(14) | 0.0219(14) | 0.0267(15) | 0.0019(11) | 0.0028(11) | 0.0026(11) |
| C(18) | 0.0439(19) | 0.0443(19) | 0.0265(16) | 0.0105(14) | 0.0044(14) | 0.0024(15) |
| C(19) | 0.0345(16) | 0.0286(16) | 0.0269(15) | -0.0006(12) | -0.0047(12) | -0.0004(13) |
| C(20) | 0.056(2) | 0.0283(17) | 0.050(2) | 0.0109(15) | -0.0022(17) | 0.0090(16) |
| C(21) | 0.052(2) | 0.0266(16) | 0.051(2) | -0.0029(15) | -0.0039(17) | -0.0074(15) |
| C(22) | 0.0336(16) | 0.0254(14) | 0.0278(16) | 0.0008(12) | 0.0028(13) | -0.0035(12) |
| C(23) | 0.065(2) | 0.042(2) | 0.0283(17) | -0.0033(15) | 0.0227(16) | -0.0023(17) |

Kristallstruktur von 39:

Tabelle 77: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 39.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|--------------|-------------|-------------|------------|-----------|
| Co(1) | -0.25134(5) | 0.32582(5) | 0.26658(4) | 0.0332(3) | 1 |
| Cl(1) | -0.50341(11) | 0.28410(11) | 0.28935(8) | 0.0428(4) | 1 |
| Cl(2) | -0.30746(13) | 0.56870(11) | 0.18690(10) | 0.0543(4) | 1 |
| N(1) | -0.1971(3) | 0.2944(3) | 0.4331(3) | 0.0351(7) | 1 |
| N(2) | -0.2996(4) | 0.3341(5) | 0.6032(3) | 0.0534(10) | 1 |
| N(3) | -0.3477(4) | 0.1488(4) | 0.5608(3) | 0.0435(9) | 1 |
| N(4) | -0.1570(3) | 0.1709(3) | 0.1999(3) | 0.0351(8) | 1 |
| N(5) | -0.1837(4) | -0.0264(4) | 0.1582(3) | 0.0433(8) | 1 |
| N(6) | -0.3298(4) | 0.1905(3) | 0.0671(3) | 0.0393(8) | 1 |
| N(7) | 0.0133(4) | 0.3394(4) | 0.2424(3) | 0.0414(8) | 1 |
| C(1) | 0.0571(5) | 0.2988(5) | 0.3643(3) | 0.0425(10) | 1 |
| C(2) | -0.0701(5) | 0.3615(5) | 0.4303(4) | 0.0419(10) | 1 |
| C(3) | -0.2812(4) | 0.2619(4) | 0.5288(3) | 0.0401(10) | 1 |
| C(4) | -0.3107(6) | 0.2678(8) | 0.7277(4) | 0.084(2) | 1 |
| C(5) | -0.3173(6) | 0.4848(7) | 0.5581(6) | 0.0793(19) | 1 |
| C(6) | -0.5024(5) | 0.1541(5) | 0.6093(4) | 0.0561(12) | 1 |
| C(7) | -0.2973(5) | 0.0411(4) | 0.5102(4) | 0.0495(11) | 1 |
| C(8) | 0.0859(5) | 0.2291(5) | 0.1945(4) | 0.0467(11) | 1 |
| C(9) | 0.0005(4) | 0.1105(4) | 0.2315(4) | 0.0419(10) | 1 |
| C(10) | -0.2218(4) | 0.1114(4) | 0.1453(3) | 0.0360(9) | 1 |
| C(11) | -0.1396(5) | -0.1345(5) | 0.2682(4) | 0.0513(11) | 1 |
| C(12) | -0.1762(6) | -0.0778(5) | 0.0614(4) | 0.0562(12) | 1 |
| C(13) | -0.3421(5) | 0.3415(4) | 0.0157(3) | 0.0477(11) | 1 |
| C(14) | -0.4645(5) | 0.1403(5) | 0.0587(4) | 0.0523(11) | 1 |
| C(15) | 0.0593(6) | 0.4719(5) | 0.1744(4) | 0.0551(12) | 1 |

Tabelle 78: Anisotrope Auslenkungsparameter von 39.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Co(1) | 0.0358(4) | 0.0332(5) | 0.0306(4) | -0.0116(3) | -0.0026(2) | -0.0046(3) |
| Cl(1) | 0.0365(6) | 0.0507(7) | 0.0442(6) | -0.0207(5) | 0.0015(4) | -0.0086(5) |
| Cl(2) | 0.0546(7) | 0.0349(6) | 0.0661(7) | -0.0082(5) | -0.0132(5) | -0.0039(5) |
| N(1) | 0.0359(17) | 0.0369(18) | 0.0348(16) | -0.0147(13) | -0.0028(12) | -0.0062(14) |
| N(2) | 0.049(2) | 0.075(3) | 0.049(2) | -0.0403(19) | 0.0028(16) | -0.0084(19) |
| N(3) | 0.0440(19) | 0.049(2) | 0.0325(17) | -0.0106(14) | 0.0056(13) | -0.0082(17) |
| N(4) | 0.0318(16) | 0.0383(18) | 0.0375(16) | -0.0167(13) | 0.0018(12) | -0.0063(14) |
| N(5) | 0.055(2) | 0.0395(19) | 0.0392(18) | -0.0191(14) | -0.0009(14) | -0.0068(16) |
| N(6) | 0.0450(19) | 0.0425(19) | 0.0331(16) | -0.0152(14) | -0.0034(13) | -0.0093(15) |
| N(7) | 0.0390(18) | 0.049(2) | 0.0380(18) | -0.0143(15) | 0.0014(13) | -0.0148(16) |
| C(1) | 0.040(2) | 0.048(2) | 0.039(2) | -0.0147(17) | -0.0067(16) | -0.0052(18) |
| C(2) | 0.041(2) | 0.050(2) | 0.041(2) | -0.0219(18) | -0.0045(16) | -0.0081(19) |
| C(3) | 0.040(2) | 0.043(2) | 0.036(2) | -0.0146(17) | -0.0052(15) | -0.0002(19) |
| C(4) | 0.048(3) | 0.161(7) | 0.051(3) | -0.058(4) | -0.005(2) | -0.001(3) |
| C(5) | 0.059(3) | 0.084(4) | 0.128(5) | -0.080(4) | 0.007(3) | -0.012(3) |
| C(6) | 0.047(3) | 0.067(3) | 0.045(2) | -0.011(2) | 0.0074(19) | -0.011(2) |
| C(7) | 0.055(3) | 0.032(2) | 0.054(3) | -0.0076(18) | 0.0007(19) | -0.0046(19) |
| C(8) | 0.035(2) | 0.061(3) | 0.049(2) | -0.025(2) | 0.0043(17) | -0.009(2) |
| C(9) | 0.036(2) | 0.047(2) | 0.045(2) | -0.0224(18) | -0.0027(16) | -0.0007(18) |
| C(10) | 0.0370(19) | 0.041(2) | 0.0340(19) | -0.0159(16) | 0.0074(14) | -0.0135(17) |
| C(11) | 0.052(3) | 0.044(3) | 0.051(3) | -0.0132(19) | 0.0015(19) | -0.003(2) |
| C(12) | 0.067(3) | 0.057(3) | 0.061(3) | -0.038(2) | 0.007(2) | -0.019(2) |
| C(13) | 0.062(3) | 0.045(2) | 0.032(2) | -0.0071(17) | -0.0085(18) | -0.011(2) |
| C(14) | 0.048(3) | 0.064(3) | 0.052(3) | -0.022(2) | -0.0069(19) | -0.018(2) |
| C(15) | 0.055(3) | 0.056(3) | 0.048(3) | -0.005(2) | -0.0004(19) | -0.022(2) |

Kristallstruktur von 40:

Tabelle 79: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 40.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|--------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Co(1) | 0.28416(5) | 0.22399(4) | 0.80107(3) | 0.02618(15) | 1 |
| Cl(1) | 0.41370(10) | 0.25000(10) | 0.89684(6) | 0.0410(2) | 1 |
| Cl(2) | -0.04204(11) | 0.24121(10) | 0.27107(7) | 0.0449(3) | 1 |
| P(1) | -0.06006(9) | 0.29725(9) | 0.87797(6) | 0.0298(2) | 1 |
| P(2) | 0.47910(9) | -0.06840(8) | 0.72296(6) | 0.0282(2) | 1 |
| N(1) | 0.0698(3) | 0.3219(3) | 0.82073(19) | 0.0303(6) | 1 |
| N(2) | 0.2920(3) | 0.3444(3) | 0.69675(19) | 0.0294(6) | 1 |
| N(3) | 0.3858(3) | 0.0802(3) | 0.70907(18) | 0.0283(6) | 1 |
| N(4) | -0.2240(3) | 0.3963(3) | 0.8636(2) | 0.0386(7) | 1 |
| N(5) | -0.0718(4) | 0.3170(4) | 0.9848(2) | 0.0431(8) | 1 |
| N(6) | -0.0297(4) | 0.1488(3) | 0.8520(2) | 0.0386(7) | 1 |
| N(7) | 0.4964(3) | -0.0919(3) | 0.8263(2) | 0.0360(7) | 1 |
| N(8) | 0.4011(3) | -0.1606(3) | 0.7017(2) | 0.0338(7) | 1 |
| N(9) | 0.6385(3) | -0.1175(3) | 0.6581(2) | 0.0376(7) | 1 |
| C(1) | 0.0358(4) | 0.4398(3) | 0.7716(3) | 0.0361(8) | 1 |
| C(2) | 0.1390(4) | 0.4067(4) | 0.6832(2) | 0.0347(8) | 1 |
| C(3) | 0.3914(4) | 0.2562(4) | 0.6201(2) | 0.0357(8) | 1 |
| C(4) | 0.3778(4) | 0.1297(4) | 0.6198(2) | 0.0355(8) | 1 |
| C(5) | -0.1038(6) | 0.0833(5) | 0.9082(4) | 0.0648(13) | 1 |
| C(6) | 0.0260(5) | 0.0901(4) | 0.7607(3) | 0.0525(11) | 1 |
| C(7) | -0.2031(5) | 0.3402(6) | 1.0514(3) | 0.0671(15) | 1 |
| C(8) | 0.0527(6) | 0.3012(7) | 1.0237(3) | 0.0750(18) | 1 |
| C(9) | -0.2968(6) | 0.3676(5) | 0.8000(4) | 0.0640(13) | 1 |
| C(10) | -0.2937(5) | 0.5305(5) | 0.8990(4) | 0.0597(12) | 1 |
| C(11) | 0.3687(5) | -0.0603(5) | 0.8968(3) | 0.0488(10) | 1 |
| C(12) | 0.6277(5) | -0.1039(4) | 0.8582(3) | 0.0459(10) | 1 |
| C(13) | 0.4246(5) | -0.2834(4) | 0.7404(3) | 0.0499(10) | 1 |
| C(14) | 0.3372(5) | -0.1448(4) | 0.6221(3) | 0.0447(9) | 1 |
| C(15) | 0.7174(5) | -0.0366(5) | 0.6437(3) | 0.0530(11) | 1 |
| C(16) | 0.7302(5) | -0.2531(4) | 0.6302(3) | 0.0528(11) | 1 |
| C(17) | 0.3421(5) | 0.4429(4) | 0.7144(3) | 0.0406(9) | 1 |
| O(1) | -0.0846(3) | 0.4073(3) | 0.53493(17) | 0.0413(6) | 1 |
| O(2) | -0.3513(3) | 0.4074(3) | 0.5251(2) | 0.0479(7) | 1 |
| C(18) | -0.0159(13) | 0.2670(11) | 0.5535(8) | 0.146(4) | 1 |
| C(19) | -0.0713(7) | 0.1655(6) | 0.5352(4) | 0.0620(14) | 1 |
| C(20) | -0.1353(6) | 0.1741(5) | 0.5425(3) | 0.0458(10) | 1 |
| C(21) | -0.1782(11) | 0.3341(10) | 0.5014(7) | 0.131(3) | 1 |
| C(22) | -0.2388(15) | 0.2467(13) | 0.5636(9) | 0.165(4) | 1 |

Tabelle 80: Anisotrope Auslenkungsparameter von 40.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|--------------|-------------|
| Co(1) | 0.0272(3) | 0.0310(3) | 0.0234(2) | 0.00251(18) | -0.00832(18) | -0.0140(2) |
| Cl(1) | 0.0425(5) | 0.0516(5) | 0.0368(5) | 0.0020(4) | -0.0190(4) | -0.0232(4) |
| Cl(2) | 0.0400(5) | 0.0421(5) | 0.0546(6) | 0.0098(4) | -0.0139(4) | -0.0178(4) |
| P(1) | 0.0270(5) | 0.0365(5) | 0.0284(5) | 0.0015(4) | -0.0067(3) | -0.0154(4) |
| P(2) | 0.0279(4) | 0.0304(5) | 0.0291(5) | 0.0021(3) | -0.0071(3) | -0.0145(4) |
| N(1) | 0.0301(15) | 0.0331(15) | 0.0310(15) | 0.0035(12) | -0.0085(12) | -0.0156(12) |
| N(2) | 0.0306(15) | 0.0315(15) | 0.0310(15) | 0.0050(12) | -0.0093(12) | -0.0167(12) |
| N(3) | 0.0328(15) | 0.0298(14) | 0.0241(14) | 0.0040(11) | -0.0078(11) | -0.0143(12) |

| | | | | | | |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| N(4) | 0.0264(15) | 0.0426(18) | 0.0467(19) | 0.0001(14) | -0.0113(13) | -0.0129(14) |
| N(5) | 0.0359(17) | 0.069(2) | 0.0277(16) | -0.0008(15) | -0.0043(13) | -0.0268(16) |
| N(6) | 0.0411(17) | 0.0408(17) | 0.0391(17) | 0.0042(14) | -0.0046(14) | -0.0237(15) |
| N(7) | 0.0384(17) | 0.0450(18) | 0.0320(16) | 0.0095(13) | -0.0135(13) | -0.0225(14) |
| N(8) | 0.0349(16) | 0.0333(15) | 0.0391(17) | 0.0019(13) | -0.0102(13) | -0.0189(13) |
| N(9) | 0.0288(15) | 0.0387(17) | 0.0438(18) | 0.0011(14) | -0.0034(13) | -0.0141(13) |
| C(1) | 0.0336(19) | 0.0317(18) | 0.043(2) | 0.0070(15) | -0.0087(16) | -0.0133(15) |
| C(2) | 0.0349(19) | 0.0355(19) | 0.038(2) | 0.0121(15) | -0.0148(15) | -0.0159(16) |
| C(3) | 0.039(2) | 0.0381(19) | 0.0293(18) | 0.0082(15) | -0.0050(15) | -0.0169(16) |
| C(4) | 0.042(2) | 0.0385(19) | 0.0250(17) | 0.0025(14) | -0.0082(15) | -0.0162(16) |
| C(5) | 0.078(4) | 0.060(3) | 0.066(3) | 0.017(2) | -0.006(3) | -0.043(3) |
| C(6) | 0.056(3) | 0.052(3) | 0.055(3) | -0.015(2) | -0.002(2) | -0.032(2) |
| C(7) | 0.048(3) | 0.116(5) | 0.037(2) | -0.001(3) | 0.004(2) | -0.039(3) |
| C(8) | 0.054(3) | 0.157(6) | 0.030(2) | 0.002(3) | -0.012(2) | -0.059(4) |
| C(9) | 0.055(3) | 0.069(3) | 0.081(4) | 0.010(3) | -0.040(3) | -0.028(2) |
| C(10) | 0.041(2) | 0.050(3) | 0.074(3) | -0.009(2) | -0.009(2) | -0.007(2) |
| C(11) | 0.055(3) | 0.062(3) | 0.035(2) | 0.0111(19) | -0.0058(18) | -0.031(2) |
| C(12) | 0.044(2) | 0.050(2) | 0.050(2) | 0.0110(19) | -0.0273(19) | -0.0189(19) |
| C(13) | 0.052(2) | 0.038(2) | 0.068(3) | 0.009(2) | -0.018(2) | -0.0243(19) |
| C(14) | 0.052(2) | 0.058(3) | 0.036(2) | -0.0036(18) | -0.0115(18) | -0.034(2) |
| C(15) | 0.035(2) | 0.057(3) | 0.073(3) | 0.020(2) | -0.009(2) | -0.025(2) |
| C(16) | 0.036(2) | 0.047(2) | 0.064(3) | -0.010(2) | 0.000(2) | -0.0113(19) |
| C(17) | 0.047(2) | 0.042(2) | 0.046(2) | 0.0069(17) | -0.0130(18) | -0.0288(18) |
| O(1) | 0.0389(14) | 0.0628(18) | 0.0330(14) | -0.0047(12) | -0.0146(11) | -0.0289(13) |

Kristallstruktur von 41:

Tabelle 81: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 41.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Fe(1) | 0.79410(6) | 0.34248(5) | 0.26190(3) | 0.02279(15) | 1 |
| Cl(1) | 0.59265(11) | 0.53822(10) | 0.20296(6) | 0.0318(2) | 1 |
| Cl(2) | 1.03157(11) | 0.31289(11) | 0.33153(6) | 0.0365(2) | 1 |
| N(1) | 0.7379(3) | 0.1490(3) | 0.24009(19) | 0.0212(6) | 1 |
| N(2) | 0.6636(3) | 0.2856(3) | 0.39637(19) | 0.0256(7) | 1 |
| N(3) | 0.7305(4) | 0.4082(3) | 0.5047(2) | 0.0332(8) | 1 |
| N(4) | 0.7077(4) | 0.1689(3) | 0.5498(2) | 0.0358(8) | 1 |
| N(5) | 0.9376(3) | 0.2833(3) | 0.12737(18) | 0.0222(6) | 1 |
| N(6) | 1.2083(3) | 0.1787(3) | 0.07192(19) | 0.0267(7) | 1 |
| N(7) | 1.1206(3) | 0.4234(3) | 0.10679(19) | 0.0247(7) | 1 |
| C(1) | 0.7991(4) | 0.0827(4) | 0.1620(2) | 0.0235(8) | 1 |
| C(2) | 0.7740(4) | -0.0505(4) | 0.1506(3) | 0.0313(9) | 1 |
| C(3) | 0.6838(5) | -0.1178(4) | 0.2213(3) | 0.0360(10) | 1 |
| C(4) | 0.6173(4) | -0.0464(4) | 0.3000(3) | 0.0332(9) | 1 |
| C(5) | 0.6446(4) | 0.0887(4) | 0.3073(2) | 0.0249(8) | 1 |
| C(6) | 0.5677(4) | 0.1857(4) | 0.3840(2) | 0.0287(9) | 1 |
| C(7) | 0.7029(4) | 0.2850(4) | 0.4809(2) | 0.0272(8) | 1 |
| C(8) | 0.6907(5) | 0.5487(4) | 0.4449(3) | 0.0394(10) | 1 |
| C(9) | 0.7884(5) | 0.0183(4) | 0.5246(3) | 0.0492(12) | 1 |
| C(10) | 0.8266(6) | 0.4079(6) | 0.5794(3) | 0.0596(14) | 1 |
| C(11) | 0.8682(6) | 0.2621(6) | 0.6379(3) | 0.0583(13) | 1 |
| C(12) | 0.7289(6) | 0.1942(5) | 0.6445(3) | 0.0521(12) | 1 |
| C(13) | 0.8865(4) | 0.1710(4) | 0.0883(2) | 0.0274(8) | 1 |
| C(14) | 1.0839(4) | 0.2937(4) | 0.1040(2) | 0.0231(8) | 1 |
| C(15) | 1.2292(5) | 0.0333(4) | 0.1276(3) | 0.0408(10) | 1 |
| C(16) | 0.9956(4) | 0.5576(4) | 0.1203(3) | 0.0305(9) | 1 |
| C(17) | 1.2786(4) | 0.4354(4) | 0.1205(3) | 0.0404(10) | 1 |
| C(18) | 1.4052(5) | 0.2945(5) | 0.1077(3) | 0.0446(11) | 1 |
| C(19) | 1.3590(4) | 0.2171(4) | 0.0355(3) | 0.0359(9) | 1 |

Tabelle 82: Anisotrope Auslenkungsparameter von 41.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Fe(1) | 0.0293(3) | 0.0240(3) | 0.0183(3) | -0.0061(2) | 0.0018(2) | -0.0126(2) |
| Cl(1) | 0.0304(5) | 0.0300(5) | 0.0370(5) | -0.0035(4) | -0.0042(4) | -0.0109(4) |
| Cl(2) | 0.0379(6) | 0.0485(6) | 0.0267(5) | -0.0049(4) | -0.0077(4) | -0.0146(5) |
| N(1) | 0.0238(17) | 0.0231(15) | 0.0187(14) | -0.0049(12) | 0.0001(13) | -0.0092(13) |
| N(2) | 0.0349(18) | 0.0289(16) | 0.0170(15) | -0.0072(12) | 0.0047(13) | -0.0161(14) |
| N(3) | 0.041(2) | 0.0404(19) | 0.0236(17) | -0.0136(14) | 0.0026(14) | -0.0173(16) |
| N(4) | 0.044(2) | 0.041(2) | 0.0243(17) | -0.0026(15) | 0.0009(15) | -0.0167(17) |
| N(5) | 0.0228(16) | 0.0308(16) | 0.0176(15) | -0.0066(12) | 0.0032(12) | -0.0151(13) |
| N(6) | 0.0294(18) | 0.0270(17) | 0.0227(16) | -0.0038(13) | 0.0018(13) | -0.0077(14) |
| N(7) | 0.0232(16) | 0.0265(16) | 0.0254(16) | -0.0047(13) | 0.0009(13) | -0.0090(13) |
| C(1) | 0.0193(19) | 0.030(2) | 0.0232(19) | -0.0084(15) | -0.0016(15) | -0.0080(16) |
| C(2) | 0.038(2) | 0.029(2) | 0.031(2) | -0.0162(17) | 0.0018(18) | -0.0111(18) |
| C(3) | 0.050(3) | 0.027(2) | 0.037(2) | -0.0091(17) | 0.002(2) | -0.0215(19) |
| C(4) | 0.038(2) | 0.035(2) | 0.032(2) | -0.0074(17) | 0.0032(18) | -0.0193(19) |
| C(5) | 0.027(2) | 0.028(2) | 0.0214(18) | -0.0038(15) | -0.0005(15) | -0.0119(16) |
| C(6) | 0.030(2) | 0.037(2) | 0.0240(19) | -0.0073(16) | 0.0031(16) | -0.0174(18) |
| C(7) | 0.026(2) | 0.035(2) | 0.0213(19) | -0.0076(16) | 0.0081(16) | -0.0116(17) |
| C(8) | 0.050(3) | 0.031(2) | 0.039(2) | -0.0193(19) | 0.011(2) | -0.013(2) |

| | | | | | | |
|-------|----------|----------|------------|-------------|-------------|-------------|
| C(9) | 0.036(3) | 0.043(3) | 0.063(3) | 0.009(2) | -0.004(2) | -0.008(2) |
| C(10) | 0.074(4) | 0.086(4) | 0.038(3) | -0.020(3) | -0.011(2) | -0.042(3) |
| C(11) | 0.058(3) | 0.090(4) | 0.034(3) | -0.009(3) | -0.016(2) | -0.025(3) |
| C(12) | 0.059(3) | 0.077(3) | 0.023(2) | 0.003(2) | -0.009(2) | -0.024(3) |
| C(13) | 0.032(2) | 0.035(2) | 0.0191(19) | -0.0099(16) | 0.0053(16) | -0.0148(17) |
| C(14) | 0.029(2) | 0.029(2) | 0.0123(17) | -0.0008(14) | -0.0025(15) | -0.0100(17) |
| C(15) | 0.040(3) | 0.036(2) | 0.041(2) | 0.0004(19) | -0.003(2) | -0.005(2) |
| C(16) | 0.036(2) | 0.028(2) | 0.029(2) | -0.0010(16) | -0.0030(17) | -0.0107(17) |
| C(17) | 0.030(2) | 0.047(3) | 0.051(3) | -0.012(2) | -0.004(2) | -0.018(2) |
| C(18) | 0.027(2) | 0.060(3) | 0.052(3) | -0.011(2) | -0.008(2) | -0.016(2) |
| C(19) | 0.024(2) | 0.040(2) | 0.038(2) | -0.0070(18) | 0.0046(18) | -0.0029(18) |

Kristallstruktur von 42:

Tabelle 83: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 42.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------|-----------|
| Mn(1) | 0.31744(10) | 0.71356(8) | 0.23690(6) | 0.0351(5) | 1 |
| Cl(1) | 0.19901(19) | 0.51205(15) | 0.26398(11) | 0.0467(6) | 1 |
| Cl(2) | 0.2162(2) | 0.92476(16) | 0.12376(11) | 0.0543(6) | 1 |
| N(1) | 0.5204(6) | 0.6575(5) | 0.3388(3) | 0.0355(11) | 1 |
| N(2) | 0.5438(6) | 0.6336(5) | 0.1528(3) | 0.0406(12) | 1 |
| N(3) | 0.4755(6) | 0.7150(6) | -0.0086(4) | 0.0429(13) | 1 |
| N(4) | 0.7389(6) | 0.7068(5) | 0.0348(4) | 0.0443(13) | 1 |
| N(5) | 0.2255(6) | 0.8190(5) | 0.3669(3) | 0.0380(12) | 1 |
| N(6) | 0.1886(7) | 1.0594(5) | 0.3724(4) | 0.0477(14) | 1 |
| N(7) | -0.0146(6) | 0.9780(6) | 0.3186(4) | 0.0510(14) | 1 |
| C(1) | 0.4983(7) | 0.6880(6) | 0.4261(4) | 0.0363(13) | 1 |
| C(2) | 0.6199(8) | 0.6382(7) | 0.4951(4) | 0.0439(15) | 1 |
| C(3) | 0.7674(8) | 0.5588(7) | 0.4693(5) | 0.0519(17) | 1 |
| C(4) | 0.7915(8) | 0.5297(7) | 0.3773(5) | 0.0489(16) | 1 |
| C(5) | 0.6633(7) | 0.5784(6) | 0.3139(4) | 0.0387(14) | 1 |
| C(6) | 0.6702(8) | 0.5400(6) | 0.2174(4) | 0.0456(16) | 1 |
| C(7) | 0.5862(7) | 0.6852(6) | 0.0627(4) | 0.0370(14) | 1 |
| C(8) | 0.4625(9) | 0.8392(8) | -0.0868(5) | 0.0583(19) | 1 |
| C(9) | 0.3358(8) | 0.6516(8) | 0.0040(5) | 0.0507(17) | 1 |
| C(10) | 0.8290(9) | 0.7642(8) | 0.0919(6) | 0.0577(18) | 1 |
| C(11) | 0.8145(9) | 0.6869(8) | -0.0591(5) | 0.0536(18) | 1 |
| C(12) | 0.3357(7) | 0.7756(6) | 0.4499(4) | 0.0419(14) | 1 |
| C(13) | 0.1369(7) | 0.9486(6) | 0.3528(4) | 0.0391(14) | 1 |
| C(14) | 0.0829(12) | 1.1658(8) | 0.4160(6) | 0.076(3) | 1 |
| C(15) | 0.3557(9) | 1.0718(9) | 0.3499(6) | 0.063(2) | 1 |
| C(16) | -0.0837(10) | 1.1129(10) | 0.2521(6) | 0.079(3) | 1 |
| C(17) | -0.0905(9) | 0.8625(10) | 0.3145(7) | 0.072(2) | 1 |

Tabelle 84: Anisotrope Auslenkungsparameter von 42.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|
| Mn(1) | 0.0328(6) | 0.0365(6) | 0.0354(7) | -0.0108(4) | -0.0055(4) | -0.0020(4) |
| CL(1) | 0.0492(10) | 0.0455(9) | 0.0483(10) | -0.0109(7) | -0.0015(7) | -0.0151(7) |
| CL(2) | 0.0662(12) | 0.0421(9) | 0.0443(11) | -0.0039(7) | -0.0028(8) | 0.0037(7) |
| N(1) | 0.037(3) | 0.035(2) | 0.032(3) | -0.0061(19) | -0.005(2) | -0.0035(19) |
| N(2) | 0.037(3) | 0.045(3) | 0.037(3) | -0.010(2) | -0.006(2) | -0.001(2) |
| N(3) | 0.044(3) | 0.058(3) | 0.031(3) | -0.017(2) | -0.003(2) | -0.012(2) |
| N(4) | 0.040(3) | 0.046(3) | 0.047(3) | -0.011(2) | -0.001(2) | -0.010(2) |

| | | | | | | |
|-------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| N(5) | 0.037(3) | 0.039(3) | 0.037(3) | -0.014(2) | -0.007(2) | 0.001(2) |
| N(6) | 0.049(3) | 0.040(3) | 0.054(3) | -0.019(2) | 0.001(3) | -0.002(2) |
| N(7) | 0.032(3) | 0.061(3) | 0.054(3) | -0.015(3) | -0.004(2) | 0.005(2) |
| C(1) | 0.037(3) | 0.037(3) | 0.034(3) | -0.003(2) | -0.007(2) | -0.008(2) |
| C(2) | 0.043(4) | 0.051(3) | 0.038(4) | -0.008(3) | -0.008(3) | -0.008(3) |
| C(3) | 0.038(4) | 0.061(4) | 0.053(4) | -0.003(3) | -0.015(3) | -0.006(3) |
| C(4) | 0.033(3) | 0.051(4) | 0.056(4) | -0.009(3) | -0.005(3) | 0.003(3) |
| C(5) | 0.035(3) | 0.029(3) | 0.044(4) | 0.002(2) | -0.003(2) | -0.001(2) |
| C(6) | 0.048(4) | 0.038(3) | 0.043(4) | -0.010(3) | 0.000(3) | 0.007(3) |
| C(7) | 0.041(3) | 0.037(3) | 0.035(3) | -0.018(2) | -0.002(3) | -0.004(2) |
| C(8) | 0.063(5) | 0.064(4) | 0.043(4) | -0.001(3) | -0.010(3) | -0.013(3) |
| C(9) | 0.049(4) | 0.077(5) | 0.040(4) | -0.032(3) | -0.008(3) | -0.018(3) |
| C(10) | 0.047(4) | 0.067(4) | 0.062(5) | -0.010(3) | -0.015(3) | -0.015(3) |
| C(11) | 0.046(4) | 0.065(4) | 0.050(4) | -0.019(3) | 0.012(3) | -0.010(3) |
| C(12) | 0.044(4) | 0.044(3) | 0.038(3) | -0.017(3) | -0.007(3) | -0.003(3) |
| C(13) | 0.033(3) | 0.043(3) | 0.039(3) | -0.016(2) | 0.005(2) | -0.001(2) |
| C(14) | 0.101(7) | 0.045(4) | 0.079(6) | -0.027(4) | 0.023(5) | -0.007(4) |
| C(15) | 0.064(5) | 0.074(5) | 0.060(5) | -0.021(4) | 0.005(4) | -0.029(4) |
| C(16) | 0.058(5) | 0.092(6) | 0.062(5) | -0.010(4) | -0.011(4) | 0.030(4) |
| C(17) | 0.040(4) | 0.106(7) | 0.079(6) | -0.037(5) | -0.006(4) | -0.017(4) |

Kristallstruktur von 43:

Tabelle 85: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von 43.

| Atom | x | y | z | U(eq) | Besetzung |
|-------|--------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Cu(1) | -0.21643(2) | 0.07255(5) | 0.04553(5) | 0.04144(15) | 1 |
| Cu(2) | 0.0000 | 0.18096(5) | 0.0000 | 0.03510(17) | 0.5 |
| Cu(3) | -0.5000 | 0.09148(7) | 0.5000 | 0.0466(2) | 0.5 |
| Cl(1) | -0.26331(6) | 0.10709(15) | 0.19154(13) | 0.0659(4) | 1 |
| Cl(3) | -0.42899(6) | 0.09078(17) | 0.41949(19) | 0.0821(4) | 1 |
| N(1) | -0.16823(13) | 0.0356(3) | -0.0704(3) | 0.0321(7) | 1 |
| N(2) | -0.15410(15) | -0.0142(4) | -0.2987(4) | 0.0421(9) | 1 |
| N(3) | -0.22419(15) | 0.1285(4) | -0.2873(4) | 0.0499(10) | 1 |
| N(4) | -0.06397(14) | 0.1838(3) | 0.0726(3) | 0.0338(7) | 1 |
| N(5) | -0.09373(18) | 0.3808(3) | -0.0198(5) | 0.0503(10) | 1 |
| N(6) | -0.10908(18) | 0.3202(4) | 0.1982(4) | 0.0507(10) | 1 |
| C(1) | -0.11188(16) | -0.0206(3) | 0.0175(4) | 0.0282(8) | 1 |
| C(2) | -0.07818(14) | 0.0713(4) | 0.1384(4) | 0.0297(7) | 1 |
| C(3) | -0.02208(18) | 0.0098(4) | 0.2358(4) | 0.0405(10) | 1 |
| C(4) | -0.0332(2) | -0.1113(4) | 0.3045(5) | 0.0480(11) | 1 |
| C(5) | -0.0679(2) | -0.2010(4) | 0.1857(5) | 0.0529(12) | 1 |
| C(6) | -0.1237(2) | -0.1403(4) | 0.0902(5) | 0.0430(11) | 1 |
| C(7) | -0.18166(17) | 0.0482(4) | -0.2148(4) | 0.0378(9) | 1 |
| C(8) | -0.1439(2) | 0.0437(5) | -0.4264(4) | 0.0579(14) | 1 |
| C(9) | -0.1417(2) | -0.1465(5) | -0.2837(5) | 0.0582(14) | 1 |
| C(10) | -0.2419(2) | 0.2321(5) | -0.2152(6) | 0.0651(15) | 1 |
| C(11) | -0.2656(2) | 0.0961(8) | -0.4309(5) | 0.0790(19) | 1 |
| C(12) | -0.08878(18) | 0.2911(4) | 0.0850(5) | 0.0398(10) | 1 |
| C(13) | -0.0824(2) | 0.5119(4) | 0.0229(7) | 0.0745(18) | 1 |
| C(14) | -0.0970(2) | 0.3505(5) | -0.1703(6) | 0.0598(14) | 1 |
| C(15) | -0.1607(3) | 0.3983(5) | 0.1782(7) | 0.0725(16) | 1 |
| C(16) | -0.0797(3) | 0.2815(5) | 0.3496(6) | 0.0692(16) | 1 |

Tabelle 86: Anisotrope Auslenkungsparameter von 43.

| Atom | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Cu(1) | 0.0330(2) | 0.0587(3) | 0.0324(2) | -0.0013(2) | 0.00998(18) | 0.0027(3) |
| Cu(2) | 0.0346(4) | 0.0275(4) | 0.0445(4) | 0.000 | 0.0142(3) | 0.000 |
| Cu(3) | 0.0460(4) | 0.0368(4) | 0.0531(4) | 0.000 | 0.0100(3) | 0.000 |
| Cl(1) | 0.0578(7) | 0.1009(12) | 0.0460(6) | 0.0024(6) | 0.0264(5) | 0.0181(7) |
| Cl(3) | 0.0729(8) | 0.0744(10) | 0.1131(11) | 0.0156(10) | 0.0494(8) | 0.0156(9) |
| N(1) | 0.0265(15) | 0.0378(19) | 0.0278(14) | 0.0015(13) | 0.0025(13) | -0.0002(13) |
| N(2) | 0.0418(19) | 0.053(2) | 0.0294(17) | -0.0037(16) | 0.0076(15) | -0.0007(18) |
| N(3) | 0.0375(19) | 0.075(3) | 0.0337(17) | 0.0080(17) | 0.0060(15) | 0.0154(19) |
| N(4) | 0.0353(17) | 0.0250(16) | 0.0406(17) | -0.0074(16) | 0.0111(14) | -0.0010(16) |
| N(5) | 0.056(2) | 0.0279(19) | 0.067(3) | 0.0079(18) | 0.019(2) | 0.0080(17) |
| N(6) | 0.059(3) | 0.038(2) | 0.056(2) | -0.0105(17) | 0.020(2) | 0.0071(18) |
| C(1) | 0.0303(19) | 0.0286(19) | 0.0240(18) | -0.0010(15) | 0.0060(15) | 0.0011(16) |
| C(2) | 0.0309(17) | 0.0245(18) | 0.0308(16) | -0.0015(17) | 0.0056(14) | -0.0009(17) |
| C(3) | 0.037(2) | 0.040(2) | 0.038(2) | -0.0013(18) | 0.0012(18) | 0.0055(18) |
| C(4) | 0.055(3) | 0.045(2) | 0.036(2) | 0.0076(19) | 0.002(2) | 0.010(2) |
| C(5) | 0.073(3) | 0.032(2) | 0.046(3) | 0.0059(19) | 0.009(2) | 0.006(2) |
| C(6) | 0.054(3) | 0.032(2) | 0.039(2) | -0.0006(18) | 0.008(2) | -0.007(2) |
| C(7) | 0.033(2) | 0.047(2) | 0.0312(18) | 0.0005(17) | 0.0083(16) | -0.0022(18) |
| C(8) | 0.049(2) | 0.093(4) | 0.032(2) | 0.002(2) | 0.0139(19) | 0.000(3) |
| C(9) | 0.072(4) | 0.056(3) | 0.047(3) | -0.024(2) | 0.020(3) | -0.010(2) |
| C(10) | 0.059(3) | 0.071(3) | 0.065(3) | 0.020(3) | 0.020(3) | 0.028(3) |
| C(11) | 0.042(2) | 0.148(6) | 0.037(2) | 0.003(3) | -0.0034(19) | 0.021(4) |
| C(12) | 0.034(2) | 0.034(2) | 0.049(2) | -0.0105(19) | 0.010(2) | 0.0001(19) |
| C(13) | 0.064(3) | 0.029(2) | 0.121(5) | 0.005(3) | 0.016(3) | -0.003(2) |
| C(14) | 0.066(3) | 0.050(3) | 0.062(3) | 0.024(2) | 0.019(3) | 0.007(3) |
| C(15) | 0.069(4) | 0.056(3) | 0.098(4) | -0.021(3) | 0.035(3) | 0.016(3) |
| C(16) | 0.098(5) | 0.057(3) | 0.049(3) | -0.018(3) | 0.018(3) | 0.000(3) |

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. J.H. Sundermeyer danke ich für die interessante Themenstellung auf dem Gebiet der präparativen metallorganischen Chemie. Die zahlreichen Anregungen sowie die jederzeit gewährte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft trugen entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit bei.

In der Zeit der Promotion durfte ich die Methode der Kristallstrukturanalyse kennenlernen. Ganz besonderer Dank gilt auf diesem Themengebiet Herrn Prof. W. Massa, der für jedes Problem stets ein offenes Ohr und vielfältige Lösungsansätze hatte. Ohne die Hilfe und den Ideenreichtum von Herrn Dr. K. Harms wären die hartnäckigen Fälle in der „Rö“ sehr oft Problemstrukturen geblieben. An dieser Stelle sei ein herzliches Dankeschön gesagt.

Am Ende dieser Arbeit angekommen, möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei allen „Sundermeyers“ zu bedanken, die seit dem Beginn meiner Diplomarbeit die Zeit im Arbeitskreis mit mir erlebt und den „Sinn des Labelns“ hinterfragt haben. Somit danke ich Diane Runge für die Unterstützung in der Diplomarbeit und das nette Beisammensein im 4. Stock in Würzburg; Markus Schopf und Günter Wahl, den beiden „Zugpferden für Marburg“, für ihre menschliche und fachliche Kompetenz; Klaus Korn und Harald Wittmann, der „Vorhut in Marburg“, für die gute Zusammenarbeit im Laboralltag und die Hilfe beim Lösen von schier unlösbaren Numbercrunch-Problemen; Dirk Kleinhenz, Jürgen Stephan, Carsten Jost und Karsten Korth, der „gemeinsamen Generation“, für ein fröhliches, aber auch gespanntes, zu guter letzt jedoch entspanntes und versöhnliches Miteinander, Jennifer Kipke und Martin Lemke, den beiden „Marburger Neuzugängen“, für die teilweise filmreifen Labortage von Kabale bis hin zur Comedy; Eike Kretzschmar und Volker Raab, den beiden „Homepage-Zugängen“, für ihre Hilfsbereitschaft und die netten „Schnacks“ am Rechner; Michael Merz, dem „einstigen jungen Diplomanden“, für die gute Freundschaft und das Vertrauensverhältnis, Kilian Tellmann, dem „exakten Deutsch-Engländer mit italienischem Charme“, für seine erfrischende Art im Laboralltag sowie Udo Garrelts und Sasha Khvorost, den „jetzigen Diplomanden und Doktoranden“, für ein fröhliches Miteinander. Last but not least möchte ich auch unserer Laborantin Irene Barth, der „guten Seele“ des AK, und den Auszubildenden, Petrina Schick und Mariusz Madejski, danken.

An dieser Stelle möchte ich Frau Gertraud Geiseler ebenfalls ein herzliches Dankeschön für die große Hilfsbereitschaft in der Röntgenabteilung sowie für die menschliche Wärme und für das entgegengebrachte Vertrauen sagen.

Bedanken möchte ich mich bei der NMR-Abteilung unter der Leitung von Herrn Prof. S. Berger und Frau R. Gschwind. Vor allem danke ich Herrn A. Mbonimana für die Aufnahme der zahlreichen Tieftemperatur-Spektren. Herzlicher Dank gebührt Herrn Karsten Korth, der oftmals bei der Lösung von spektroskopischen Problemen zur Seite stand und sämtliche Heterokern-NMR-Messungen durchführte.

Herrn Dr. K. Steinbach danke ich für die Aufnahme der APCI-Messungen sowie Herrn K. Wittmann für die Aufnahme der EI-Massenspektren. Des weiteren sage ich Herrn Dr. J. Knecht, Herrn G. Kutsch, Herrn K. Lennick, Frau T. Hüttl und Frau Y. Theiß für die Durchführung der Elementaranalysen Danke.

Ein herzliches Dankeschön gilt Martin Hahn für seine tatkräftige Unterstützung meiner Arbeiten im Rahmen des Vertiefungspraktikums.

Mein besonderer Dank geht an Klaus Korn und Martin Lemke für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Hiermit möchte ich auch den beiden Sekretärinnen, Simone Bender und Inga Ganzer, einen lieben Dank für das angenehme Miteinander und die Freundschaft sagen.

An dieser Stelle möchte ich meinen lieben Eltern für die Unterstützung in meiner gesamten Studienzeit ganz herzlich danken. Euer Vertrauen und Eure Hilfe haben das Studium und diese Arbeit erst möglich gemacht - und dafür bin ich Euch von ganzem Herzen dankbar.

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation „Imidokomplexe - Struktur- und Reaktivitätsbeziehungen zu Carbonyl- und Metallocen-Komplexen“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Marburg, den 11. November 1999

Unterschrift

(Vor- und Zuname)